

DYNAMIQUE DE L'ALIGNEMENT ET DE L'ORIENTATION MOLÉCULAIRE
INDUITE PAR LASER.
SIMULATIONS NUMÉRIQUES SUR HCN EN CHAMP INFRAROUGE

par

Claude Dion

thèse présentée au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph.D.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
ET
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY
UNIVERSITÉ PARIS-SUD

Orsay, France, juin 1999



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-56996-9

Canada

Le 27/8/99 , le jury suivant a accepté cette thèse dans sa version finale.
date ↓

Président-rapporteur:	M. Serge Lacelle Département de chimie	_____
Membre:	M. Pierre Camus Université Paris-Sud	_____
Membre:	M. T. Tung Nguyen-Dang Université Laval	_____
Membre:	M. Osman Atabek Université Paris-Sud	_____
Membre:	M. André D. Bandrauk Département de chimie	_____
Membre externe:	M. J. Alberto Beswick Université Paul Sabatier	_____

SOMMAIRE

Nous étudions, par simulation numérique, la dynamique rotationnelle de la molécule triatomique HCN soumise à des impulsions courtes (1,7 ps) et intenses (10^{13} W/cm²) d'un laser infrarouge polarisé linéairement. La molécule est considérée linéaire (l'angle de flexion interne est figé), impliquant deux degrés liberté internes (vibrations C-H et C-N). Elle est repérée dans le laboratoire par l'angle polaire θ que fait son axe avec le vecteur champ électrique du laser (polarisé linéairement) et par l'angle de précession autour de cet axe. Le calcul se fait par propagation d'un paquet d'ondes (décrivant initialement une distribution spatiale isotrope de la molécule dans son état fondamental) à l'aide de la méthode de l'opérateur fractionné et de transformées de Fourier rapides. Nous développons aussi un modèle de la molécule habillée par le champ en utilisant la théorie de Floquet avec une approximation haute fréquence, nous permettant d'avoir une représentation indépendante du temps de notre système. Nous y ajoutons une approximation adiabatique pour pouvoir traiter le cas d'un laser pulsé.

Nous pouvons ainsi étudier la dynamique moléculaire de l'alignement induit par le champ. Nous voyons que la molécule s'aligne, c'est-à-dire que l'axe moléculaire devient colinéaire avec l'axe de polarisation du laser, en environ 0,6 ps. Cet alignement est à peu près conservé pendant toute la durée de l'impulsion, surtout lorsque la fréquence du laser est en résonance avec une transition vibrationnelle. De manière générale, cet alignement n'est pas conservé une fois le laser éteint, la molécule étant dans une superposition d'états rotationnels qui évoluent avec des facteurs de phase différents, menant à des déphasages et rephasages périodiques de la distribution angulaire. Par contre, dans certains cas particuliers, la molécule va osciller périodiquement, passant d'un état d'alignement à un état isotrope, sans jamais être complètement désalignée.

Nous voyons que, pendant l'interaction avec le champ, la molécule se trouve dans des états pendulaires. Le laser crée un puits de potentiel en $\sin^2 \theta$ et les molécules se retrouvent dans des états où leur domaine en angle est restreint; elles oscillent alors à la manière d'un pendule. Nous montrons qu'il est possible de passer adiabatiquement de l'état fondamental de rotation à l'état pendulaire de plus basse énergie, permettant ainsi d'obtenir un alignement important qui est conservé pour toute la durée de l'interaction avec le laser.

Nous nous intéressons ensuite aux rôles respectifs du moment dipolaire permanent et du dipôle induit par le laser *via* la polarisabilité. Nous observons que la dynamique de l'alignement est essentiellement conditionnée par la polarisabilité, l'effet du moment dipolaire permanent n'étant sensible que lorsque la fréquence du laser est choisie en résonance avec les transitions vibrationnelles.

Nous montrons enfin qu'il est impossible d'induire une orientation des molécules (*i. e.* pointant toutes dans la même direction) en utilisant un seul laser et nous mettons en évidence la possibilité d'obtenir, en plus de l'alignement, l'orientation des molécules en utilisant une combinaison de deux lasers, de fréquences ω et 2ω respectivement. On crée ainsi un champ qui est asymétrique, ce qui peut mener à une distribution angulaire différente en $\theta = 0$ et en $\theta = \pi$ lorsque la fréquence 2ω est choisie en résonance avec la transition vibrationnelle. L'orientation n'est jamais observée pendant l'impulsion, mais n'apparaît brièvement qu'un certain temps après l'extinction du laser. En changeant l'intensité et la phase relatives des deux lasers, il est possible de modifier le degré d'orientation obtenu.

REMERCIEMENTS

Il est à la fois très agréable mais très difficile de souligner en quelques mots seulement toute la reconnaissance que j'ai pour les deux chercheurs qui ont dirigé cette thèse. Je remercie Osman Atabek et André Bandrauk de m'avoir accueilli dans leurs équipes respectives et de m'avoir fait partager leur passion pour cette recherche. Il me faut aussi souligner la patience qui leur a été nécessaire pour diriger cette thèse de part et d'autre de l'Atlantique, avec toutes les difficultés qu'on peut deviner. Enfin, je me dois de les remercier pour leur amitié et la confiance qu'ils ont eu en moi.

Cette thèse n'aurait pu être ce qu'elle est sans l'aide inestimable que m'a apportée Arne Keller, qui a dû en plus m'*endurer* (au sens québécois) toute ces années dans son espace de travail.

Il me fait plaisir de remercier tous ceux et celles que j'ai croisés, au Laboratoire de Photo-physique Moléculaire à Orsay comme au Laboratoire de Chimie Théorique à Sherbrooke, pour leur accueil, leur aide, leur amitié.

Cette thèse a été rendu possible grâce au soutien financier du Fonds pour la Formation des Chercheurs et l'Aide à la Recherche ainsi que du Ministère des Relations Internationales du Gouvernement du Québec. Je tiens aussi à remercier l'Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique (France) d'avoir si généreusement octroyé les nombreuses heures de calcul sur ordinateur CRAY qu'a nécessitées ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	ii
REMERCIEMENTS	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES FIGURES	xi
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 - ASPECTS THÉORIQUES DES CALCULS	8
1.1 Modèle	9
1.2 Hamiltonien	10
1.2.1 Couplage laser-molécule	12
1.2.2 Description des impulsions laser	17
1.3 Évolution temporelle	18

1.4	Calcul des résultats	20
1.4.1	Distribution en θ	20
1.4.2	Mesure de l'alignement et de l'orientation	20
1.4.3	Population ro-vibrationnelle	23
CHAPITRE 2 - ALIGNEMENT		25
2.1	Modèle analytique classique pour le rotateur rigide	25
2.1.1	Cas haute fréquence (hors résonance rotationnelle)	26
2.1.2	Cas en résonance rotationnelle	29
2.2	Résultats pour le rotateur rigide	30
2.3	Résultats pour les vibreurs CH et CN	48
2.4	Résultats pour HCN	66
CHAPITRE 3 - ORIENTATION		76
3.1	Résultats hors résonance	80
3.2	Résultats en résonance	84

CHAPITRE 4 - TRAITEMENT FLOQUET HAUTE FRÉQUENCE	117
4.1 Approche Floquet	117
4.2 Approximation haute fréquence	120
4.2.1 Approximation adiabatique	125
4.2.2 Application au rotateur rigide	127
4.3 Application à un ro-vibreur	136
4.3.1 Développement pour deux lasers $\omega + 2\omega$	141
4.3.2 Cas en résonance	143
4.3.3 Cas hors résonance	155
CONCLUSION	158
ANNEXE A - UNITÉS ATOMIQUES	161
ANNEXE B - ASPECTS NUMÉRIQUES DES CALCULS	162
B.1 Description de la grille	163
B.2 Propagation numérique de l'hamiltonien, cas $M = 0$	164

B.2.1	Opérateur potentiel + champ	166
B.2.2	Opérateur en θ , par la méthode de Dateo et Metiu	166
B.2.3	Opérateur en R	171
B.3	Application des opérateurs, cas $M \neq 0$	172
B.3.1	Opérateur potentiel + champ	174
B.3.2	Opérateur en θ	174
B.4	Erreur et incertitude	175

ANNEXE C - COMPLÉMENT AU TRAITEMENT FLOQUET HAUTE FRÉQUENCE 177

C.1	Calcul des éléments de matrice de l'opérateur \hat{T}_θ	177
C.1.1	Rotateur rigide	177
C.1.2	Ro-vibrateur	179
C.1.3	Ro-vibrateur avec champ laser à deux couleurs	179
C.2	Calcul des éléments de matrice de l'opérateur \hat{K}_0	182
C.2.1	Ro-vibrateur	182

C.2.2	Ro-vibreur avec champ laser à deux couleurs	183
C.3	Couplage radiatif entre états rotationnels	184
BIBLIOGRAPHIE		190

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Moment dipolaire permanent, polarisabilité, hyperpolarisabilités et leurs dérivées pour la molécule HCN.	14
2.1	Pente du $\theta_{1/2}$ pour HCN rotateur rigide avec α seul dans l'interaction laser-molécule.	37
2.2	Pente du $\theta_{1/2}$ pour HCN rotateur rigide avec μ_0 seul dans l'interaction laser-molécule.	38
2.3	Valeurs moyennes sur l'état vibrationnel fondamental de la constante de rotation, du moment dipolaire et de la polarisabilité.	53
2.4	Énergie des états propres vibrationnels des vibreurs CH et CN.	62
4.1	Valeurs moyennes sur les états vibrationnels des paramètres moléculaires.	147

LISTE DES FIGURES

1.1	Modèle employé pour la molécule HCN.	9
1.2	Valeur des différents couplages laser-molécule pour la molécule HCN en fonction de l'amplitude du champ électrique.	16
1.3	Représentation 3D d'une distribution angulaire $\mathcal{P}(\theta)$ et $\theta_{1/2}$ correspondant.	22
2.1	$\theta_{1/2}$ pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm ² , $\hbar\omega = 1075$ cm ⁻¹	31
2.2	Distribution angulaire $\mathcal{P}(\theta)$ pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm ² , $\hbar\omega = 1075$ cm ⁻¹ , à $t = 0,65$ ps.	33
2.3	$\theta_{1/2}$ pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm ² , $\hbar\omega = 2150$ cm ⁻¹	34
2.4	$\theta_{1/2}$ pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 2 \times 10^{13}$ W/cm ² , $\hbar\omega = 1075$ cm ⁻¹	35
2.5	Taux relatif d'alignement pour HCN rotateur rigide, calculé numériquement et attendu par le modèle classique.	39
2.6	Distribution angulaire $\mathcal{P}(\theta)$ pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm ² , $\hbar\omega = 1075$ cm ⁻¹ , à $t = 1,02$ ps.	40
2.7	$\theta_{1/2}$ pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm ² , $\hbar\omega = 1075$ cm ⁻¹ , pour différentes durées d'impulsion.	41

2.8	Population rotationnelle à la fin de l'impulsion laser pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$	42
2.9	Population rotationnelle à la fin de l'impulsion laser pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 2150 \text{ cm}^{-1}$	44
2.10	Population rotationnelle à la fin de l'impulsion laser pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$	45
2.11	Population rotationnelle à la fin de l'impulsion laser pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$, pour différentes durées de l'impulsion.	46
2.12	$\theta_{1/2}$ pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$, sur 10 ps.	47
2.13	Distribution angulaire $\mathcal{P}(\theta)$ pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$, à $t = 6,54 \text{ ps}$ et $6,85 \text{ ps}$	48
2.14	$\theta_{1/2}$ pour le vibreur CH, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$	49
2.15	$\theta_{1/2}$ pour le vibreur CN, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$	50
2.16	Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser pour le vibreur CH, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$	51
2.17	Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser pour le vibreur CN, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$	52

2.18 $\theta_{1/2}$ pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$, sur 10 ps.	54
2.19 Population rotationnelle à la fin de l'impulsion laser pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$, avec les paramètres moléculaires pris en valeur moyenne sur l'état vibrationnel fondamental de CH et HCN.	55
2.20 $\theta_{1/2}$ pour le vibreur CH, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance).	56
2.21 Population vibrationnelle pour le vibreur CH, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega =$ $3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance).	57
2.22 Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser pour le vibreur CH, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance).	59
2.23 $\theta_{1/2}$ pour le vibreur CN, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 2323,7 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance).	60
2.24 Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser pour le vibreur CN, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 2323,7 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance).	61
2.25 Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser pour les vibreurs CH ($\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$, en résonance) et CN ($\hbar\omega = 2323,7 \text{ cm}^{-1}$, en résonance) $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $t_t = 2,7 \text{ ps}$	63
2.26 $\theta_{1/2}$ pour les vibreurs CH ($\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$, en résonance) et CN ($\hbar\omega = 2323,7 \text{ cm}^{-1}$, en résonance), $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $t_t = 2,7 \text{ ps}$	64

2.27 $\theta_{1/2}$ pour le vibreur CH, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm ² , $\hbar\omega = 3211,3$ cm ⁻¹ (en résonance), sur 10 ps.	65
2.28 $\theta_{1/2}$ pour HCN, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm ² , $\hbar\omega = 1075$ cm ⁻¹	66
2.29 Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser pour HCN, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm ² , $\hbar\omega = 1075$ cm ⁻¹	68
2.30 $\theta_{1/2}$ pour HCN, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm ² , $\hbar\omega = 2095,4$ cm ⁻¹ (résonance $0 \rightarrow 1$). .	69
2.31 Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser pour HCN, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm ² , $\hbar\omega = 2095,4$ cm ⁻¹ (résonance $0 \rightarrow 1$).	70
2.32 $\theta_{1/2}$ pour HCN, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm ² , $\hbar\omega = 3352,8$ cm ⁻¹ (résonance $0 \rightarrow 2$). .	73
2.33 Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser pour HCN, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm ² , $\hbar\omega = 3352,8$ cm ⁻¹ (résonance $0 \rightarrow 2$).	74
3.1 Rapport $ \mathcal{E}_{\max}/\mathcal{E}_{\min} $ pour un champ laser à deux couleurs de la forme $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 [\cos(\omega t) + \gamma \cos(2\omega t + \phi)]$	78
3.2 Champ électrique d'une superposition de deux lasers, de la forme $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 [\cos(\omega t) + 0,5 \cos(2\omega t)]$	79
3.3 $\theta_{1/2}$ et $\mathcal{P}_{\theta}^{(0)} - \mathcal{P}_{\theta}^{(\pi)}$ pour le vibreur CH, $\hbar\omega = 1075$ cm ⁻¹ , $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13}$ W/cm ² , $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12}$ W/cm ² ($\gamma = 0,5$, $\phi = 0$).	81

3.4	Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser pour le vibreur CH, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 0,5$, $\phi = 0$).	82
3.5	Schéma des transitions vibrationnelles résonantes pour un champ laser à deux couleurs $\omega + 2\omega$	83
3.6	$\theta_{1/2}$ et $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 0,5$, $\phi = 0$).	85
3.7	Distributions angulaires pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 0,5$, $\phi = 0$).	86
3.8	Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} =$ $5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 0,5$, $\phi = 0$).	87
3.9	$\theta_{1/2}$ et $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ pour HCN, $2\hbar\omega = 3352,8 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 2$), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 0,5$, $\phi = 0$).	89
3.10	Distribution angulaire pour HCN, $2\hbar\omega = 3352,8 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 2$), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 0,5$, $\phi = 0$), à $t = 2,51 \text{ ps}$	90
3.11	Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser pour HCN, $2\hbar\omega =$ $3352,8 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 2$), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times$ 10^{12} W/cm^2 ($\gamma = 0,5$, $\phi = 0$).	91

- 3.12 $\theta_{1/2}$ et $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ pour HCN, $2\hbar\omega = 2095,4 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 1$),
 $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 0,5$, $\phi = 0$). 92
- 3.13 Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser pour HCN, $2\hbar\omega =$
 $2095,4 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 1$), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times$
 10^{12} W/cm^2 ($\gamma = 0,5$, $\phi = 0$). 93
- 3.14 $\theta_{1/2}$ et $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance),
 $\mathcal{I}^{(\omega)} = 4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 0,5$, $\phi = 0$). 94
- 3.15 Distribution angulaire pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en
résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 0,5$,
 $\phi = 0$), à $t = 2,14 \text{ ps}$ 95
- 3.16 $\theta_{1/2}$ et $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance),
 $\mathcal{I}^{(\omega)} = 1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 2,5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 0,5$, $\phi = 0$). 96
- 3.17 $\theta_{1/2}$ et $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance),
 $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 0,5$, $\phi = 0$), $t_t = 2,2 \text{ ps}$. 98
- 3.18 $\theta_{1/2}$ et $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance),
 $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 0,5$, $\phi = 0$), $t_t = 2,7 \text{ ps}$. 99
- 3.19 Distribution angulaire pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en
résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 0,5$,
 $\phi = 0$), $t_t = 2,7 \text{ ps}$, à $t = 4,85 \text{ ps}$ 100

3.20	$\theta_{1/2}$ et $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = \mathcal{I}^{(2\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 1, \phi = 0$).	101
3.21	Distributions angulaires pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = \mathcal{I}^{(2\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 1, \phi = 0$).	102
3.22	$\theta_{1/2}$ et $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = \mathcal{I}^{(2\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 1, \phi = 0$), $t_t = 2,7 \text{ ps}$	103
3.23	$\theta_{1/2}$ et $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 2, \phi = 0$).	104
3.24	$\theta_{1/2}$ et $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 0,5, \phi = \pi/4$).	106
3.25	Distribution angulaire pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 0,5$, $\phi = \pi/4$), à $t = 2,52 \text{ ps}$	107
3.26	$\theta_{1/2}$ et $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 0,5, \phi = \pi/3$).	108
3.27	$\theta_{1/2}$ et $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 0,5, \phi = \pi/2$).	109
3.28	Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} =$ $5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 0,5, \phi = \pi/2$).	110

3.29	$\theta_{1/2}$ et $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ pour HCN, $2\hbar\omega = 3352,8 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 2$), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 0,5$, $\phi = \pi/2$).	111
3.30	Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser pour HCN, $2\hbar\omega =$ $3352,8 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 2$), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times$ 10^{12} W/cm^2 ($\gamma = 0,5$, $\phi = \pi/2$).	112
3.31	$\theta_{1/2}$ et $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 0,5$, $\phi = \pi$).	113
3.32	$\theta_{1/2}$ et $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 315 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times$ 10^{13} W/cm^2 , $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 0,5$, $\phi = 0$).	115
4.1	$\theta_{1/2}$ pour HCN rotateur rigide modèle Floquet haute fréquence, $\mathcal{I} =$ 10^{13} W/cm^2 , $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$	131
4.2	Population rotationnelle à la fin de l'impulsion laser pour HCN rotateur rigide modèle Floquet haute fréquence, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$	132
4.3	États pendulaires pour la molécule HCN dans un champ laser d'intensité 10^{13} W/cm^2 de fréquence 1075 cm^{-1} , pour $M = 0$	134
4.4	$\theta_{1/2}$ pour HCN rotateur rigide (calcul exact), $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega =$ 1075 cm^{-1}	135

4.5	Population rotationnelle dans l'état rotationnel initial J_0 à la fin de l'impulsion laser pour HCN rotateur rigide (calcul exact), $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$	137
4.6	$\theta_{1/2}$ pour le vibrateur CH modèle Floquet haute fréquence, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance).	148
4.7	Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser pour le vibrateur CH modèle Floquet haute fréquence, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $\mathcal{I} = 10^{12} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance).	149
4.8	$\theta_{1/2}$ pour le vibrateur CH modèle Floquet haute fréquence, $\mathcal{I} = 10^{12} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance).	150
4.9	$\theta_{1/2}$ pour HCN modèle Floquet haute fréquence, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 2095,4 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 1$).	151
4.10	Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser pour HCN modèle Floquet haute fréquence, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 2095,4 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 1$) et $\hbar\omega = 3352,8 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 2$).	152
4.11	$\theta_{1/2}$ pour HCN modèle Floquet haute fréquence, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 2095,4 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 1$).	153
4.12	Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser pour le modèle Floquet haute fréquence, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$	156

INTRODUCTION

La possibilité d'aligner et d'orienter des molécules présente un intérêt fondamental pour l'étude des interactions chimiques et de la réactivité, puisque l'orientation relative de deux molécules est l'un des principaux facteurs qui affectent la probabilité que la collision entre ces molécules soit réactive [1]. Par exemple, Loesch et Remscheid ont montré, en maintenant une molécule de CH_3I fixe par rapport à un jet d'atomes K, que la réaction $\text{K} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{KI} + \text{CH}_3$ a lieu préférentiellement quand l'atome de potassium a une approche rasante du côté CH_3 [2]. De façon générale, pour des réactions bimoléculaires, les effets stériques ont une influence sur les distributions angulaires des produits, la partition de l'énergie disponible, les sections efficaces de réaction et les états finals des produits [3,4]. L'orientation de molécules peut aussi avoir un effet lors de collisions non réactives, comme, *e. g.*, pour la probabilité d'adsorption de NO sur une surface d'argent ou de platine qui diffère suivant que la molécule se présente côté oxygène ou côté azote lors de la collision [5]. Le but général de l'alignement et de l'orientation peut s'exprimer ici comme le souhait de s'affranchir de l'isotropie découlant naturellement de la rotation des molécules (en raison de la température rotationnelle).

Une précision s'impose ici pour clarifier ce que nous entendons par alignement et orientation de molécules. Une molécule linéaire sera alignée par rapport à un axe fixe quelconque (dans le référentiel du laboratoire) si la valeur de l'angle θ entre celui-ci et l'axe internucléaire de la molécule est près de 0 ou π rad.¹ Pour un ensemble de molécules, il faut considérer leur distribution angulaire: si elle présente des maxima simultanément en $\theta = 0$ et π rad, nous avons alignement; si, par contre, la distribution

¹Pour une molécule non linéaire, la définition de l'axe moléculaire est plus difficile, bien que dans certains cas il soit possible de considérer alors l'axe principal d'inertie ou encore le dipôle de la molécule.

n'est pas symétrique par rapport à $\pi/2$ rad et qu'elle n'est maximale qu'en $\theta = 0$ rad ou $\theta = \pi$ rad, alors nous avons orientation.² Il est à noter que cette définition diffère de celle rencontrée fréquemment qui concerne l'alignement et l'orientation spatial du vecteur de moment angulaire \vec{J} de la molécule (voir, *e. g.*, référence [6], page 226), qui présente moins d'intérêt pour le type d'applications que nous avons évoquées, mais qui peut être utile, par exemple, dans l'étude de la dynamique de la photodissociation [7].

La manière la plus simple qu'on peut imaginer pour aligner une molécule polaire est celle dite "*brute force*" [1]: un jet moléculaire passe entre deux plaques chargées qui créent un champ électrique homogène, en imposant ainsi une direction privilégiée aux molécules (par leur dipôle). La difficulté d'emploi de cette technique provient de l'intensité du champ électrique nécessaire pour empêcher la rotation des molécules, sans quoi il n'est pas possible d'obtenir l'orientation. Une approche qui permet de remédier en partie à ce problème consiste à faire passer en premier lieu le jet dans un champ hexapolaire [8]. Ce dernier fait dévier toutes les molécules qui ne sont pas dans les états rotationnels de plus faible énergie, ce qui permet ensuite d'orienter avec des champs de l'ordre de quelques volts/centimètre. Cependant, cette méthode ne peut s'appliquer qu'à des molécules de type toupie symétrique. Une autre possibilité est l'utilisation de jets supersoniques, dont les molécules ont une plus basse température de rotation, rendant possible l'orientation de molécules avec des champs de l'ordre de 10^7 V/cm [2,9,10].

Comme l'ont montré Loesch et Remscheid [2], la possibilité d'orientation d'un champ statique est limitée par le fait que M , la projection du moment angulaire \vec{J} sur l'axe du laboratoire (défini par le champ), est ici conservé.³ Or, pour une molécule linéaire,

²L'orientation n'a de sens que si les molécules ne possèdent pas de centre d'inversion. Autrement, elles ne pourront qu'être alignées par rapport à l'axe de référence.

³Rappelons que le moment angulaire d'une molécule est quantifié, $J = |\vec{J}|$ étant un entier positif, et

\vec{J} est perpendiculaire à l'axe moléculaire; alors quand $M = \pm J$, la molécule est parfaitement perpendiculaire au champ. Comme, à l'équilibre thermodynamique, toutes les valeurs de M sont équiprobables pour J donné, il s'ensuit que même à basse température rotationnelle une partie des molécules ne pourra jamais être orientée ou alignée.

Une autre méthode pour obtenir des molécules alignées consiste à faire une sélection optique par laser [11]. La probabilité qu'une molécule absorbe un photon est proportionnelle à $|\vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{E}}|^2$, où $\vec{\mu}$ est le moment dipolaire de la molécule et $\vec{\mathcal{E}}$ le vecteur champ électrique du laser polarisé linéairement. L'interaction entre le laser et les molécules produit donc des molécules excitées dont la distribution angulaire est en $\cos^2 \theta$, avec θ l'angle entre les vecteurs $\vec{\mu}$ et $\vec{\mathcal{E}}$. Il est alors possible d'étudier, *e. g.*, une collision entre un atome A et une molécule BC excitée, *i. e.* $A + BC^* \rightarrow AB^* + C$, en regardant la fluorescence du produit AB^* . En variant l'angle entre la polarisation du laser et le faisceau d'atomes A, il est possible de connaître la dépendance angulaire de cette réaction. De plus, il a été observé depuis longtemps que la distribution des fragments issus de la dissociation d'une molécule par un champ laser polarisé linéairement n'était pas isotrope, mais présentait un maximum suivant l'axe de polarisation [12–14], ce qui peut s'expliquer encore une fois par la variation angulaire de la probabilité d'absorption d'un photon. Considérant qu'un laser agissant sur un nuage de molécules détruit préférentiellement celles qui présentent un certain alignement avec l'axe de polarisation (phénomène déjà observé avec une source de lumière polarisée non cohérente [15,16]), il laisse alors intactes celles qui, initialement, sont perpendiculaires à son axe de polarisation, permettant ici aussi l'étude de la dépendance angulaire de collisions réactionnelles [17,18].

Dans certaines expériences, une autre hypothèse permet d'expliquer l'anisotropie observée pour les fragments de la photodissociation: le champ électrique du laser exerce un couple

M une valeur entière comprise entre $-J$ et $+J$.

sur les molécules et les aligne, un peu à la manière d'un champ statique, pendant que s'opère la dissociation. La première explication, basée sur la dépendance angulaire du couplage laser-molécule, a longtemps prévalu, en particulier à cause d'arguments faisant appel à la brièveté des impulsions (< 1 ps) vis-à-vis la période de rotation des molécules [18,13]. Ce n'est que récemment que la seconde possibilité a été évoquée pour expliquer les résultats expérimentaux [19].

Normand *et al.* [20] ont été les premiers à montrer, par une expérience directe, que le champ laser pouvait effectivement aligner des molécules. Leur expérience était conceptuellement assez simple: deux impulsions laser de 30 ps, d'une intensité de $\sim 10^{15}$ W/cm², polarisés à 90° l'un de l'autre, frappent le même gaz de molécules de CO₂ à 800 ps d'intervalle. Ils ont observé que, pour le second pulse, l'intensité du signal d'ions issus de la photodissociation diminuait quand le premier pulse était présent, par rapport au cas où un seul pulse était employé. Ils en ont donc conclu que le premier pulse avait non seulement fragmenté les molécules présentant le bon alignement, mais avait aussi induit une rotation dans les autres et les avait dissociées. (On comprendra bien qu'en l'absence d'alignement induit par laser chacun des deux pulses aurait interagit avec une partie différente de la population totale de molécules et l'intensité du signal dû au second laser aurait été indépendante de la présence du premier.) Le même phénomène a été observé par Corkum et collaborateurs, dans des conditions d'intensité laser similaire, mais avec une durée d'impulsion plus courte (30–80 fs), pour la molécule I₂ [21].

Par contre, dans des travaux récents, Posthumus *et al.* [22,23] ont limité la portée de ces conclusions. Bien qu'ils aient observé l'alignement de H₂ et de N₂ soumis à des impulsions brèves (50 fs) et intenses ($\sim 10^{14}$ W/cm²) dans une expérience similaire à celle de Normand *et al.*, ils n'ont vu aucun effet de rotation sur la molécule I₂. Pour cette dernière, ils ont montré que l'anisotropie des fragments ne provient que de la dépendance

angulaire du couplage entre le laser et la molécule.⁴ Ils en ont conclu qu'un effet de masse en était alors responsable, les molécules plus légères étant plus faciles à aligner.

Notons encore que l'alignement des fragments issus de la photodissociation a aussi été observé pour des molécules non linéaires. C'est le cas de H_2O dans un champ de $3 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$: les deux atomes d'hydrogène ont tendance à se placer dans l'axe de polarisation du laser, l'atome d'oxygène se retrouvant dans une direction perpendiculaire à cet axe [25]. Pour bien comprendre l'effet du laser sur la rotation de la molécule mère avant qu'elle dissocie, on est alors confronté à la difficulté de définir ce qu'est l'alignement pour une molécule non linéaire.

Un des avantages de l'utilisation d'un champ laser pour aligner et orienter des molécules est la facilité d'obtenir des champs électriques de forte amplitude. À titre d'exemple, à une intensité de 10^{13} W/cm^2 correspond un champ de $8,7 \times 10^7 \text{ V/cm}$, soit à peu près la limite actuelle indiquée plus haut pour un champ statique. Par contre, à plus haute intensité, la probabilité d'ioniser ou de casser la molécule augmente, ce qui limite l'usage de cette technique pour l'étude de la réactivité chimique. Une autre difficulté demeure l'observation de l'alignement. Les études que nous venons de mentionner ont porté sur la dissociation de molécules en champ intense et ont donc regardé la distribution angulaire des fragments de cette dissociation, et non l'alignement éventuel de la molécule mère.

Friedrich *et al.* [26,27] ont montré que le champ laser crée en fait des états pendulaires, c'est-à-dire qu'un potentiel en $\sin^2 \theta$ est formé par l'interaction entre le laser et le dipôle induit par le champ dans les molécules. Celles-ci se retrouvent dans des états discrets de ce puits de potentiel où leur domaine en angle est restreint; elles vont alors osciller angulairement dans ce potentiel, d'où l'analogie avec un pendule. La signature

⁴Ce résultat a tout récemment été confirmé par Corkum et collaborateurs [24].

de ce mouvement serait observable sur les distributions angulaires des fragments de la photodissociation [28]. Il est aussi possible de détecter ces états par spectroscopie Raman [29,30], de manière analogue à ce qui est fait pour des états pendulaires créés par un champ électrique statique [9,31,32], la structure fine rotationnelle des spectres Raman étant profondément affectée par la présence d'états pendulaires. Inversement, il peut être utile de créer des états pendulaires dans le but de faciliter l'interprétation des spectres Raman en augmentant l'intensité de certaines transitions [33].

En plus de leur éventuel usage dans l'étude de collisions réactives, l'alignement et l'orientation par laser amènent aussi à de nouvelles applications. Par exemple, Charron *et al.* [34,35] ont montré la possibilité d'obtenir la séparation isotopique de HD^+ en orientant la molécule pendant qu'elle photodissocie: les atomes d'hydrogène et de deutérium sont alors éjectés dans des directions différentes. Garetz *et al.*, quant à eux, ont trouvé qu'un laser infrarouge pouvait induire la cristallisation dans une solution aqueuse sursaturée d'urée [36]. Ils ont remarqué que les cristaux formés présentaient un alignement avec la polarisation du laser. Ceci ouvre des possibilités de contrôle de l'ordre dans la croissance des cristaux.

De façon générale, la possibilité qu'offrent les lasers de manipuler des objets microscopiques, en utilisant l'impulsion des photons [37–39], est d'un grand intérêt. Dans des travaux récents, McClelland *et al.* ont réussi à déposer des lignes d'atomes de chrome d'une largeur nanométrique sur une surface, alors que Corkum et collaborateurs [40,41] ont montré la possibilité de focaliser un jet de molécules. Ceci offre de nouveaux outils de manipulation, éventuellement utiles pour la construction de nanostructures [42,43]. Bien sûr, le fait de pouvoir y ajouter le contrôle de l'alignement ou de l'orientation des molécules serait un avantage.

Nous proposons donc d'étudier, à l'aide de simulations numériques, la dynamique de rotation d'une molécule linéaire soumise à des impulsions laser, d'une durée de quelques picosecondes. Notre étude a pour but la compréhension des mécanismes qui peuvent mener à l'alignement ou l'orientation des molécules. Nous considérerons des laser dont la fréquence est dans le domaine de l'infrarouge afin d'être dans des conditions où la molécule demeure intacte, c'est-à-dire sans qu'il n'y ait ionisation ou dissociation. Ce travail permettra de juger de la validité de certaines hypothèses utilisées dans d'autres études théoriques et d'offrir des pistes pour le contrôle de l'alignement et de l'orientation.

Dans un premier temps, nous présenterons en détail le modèle utilisé pour la molécule HCN. Nous proposerons alors une méthode de mesure permettant d'obtenir une quantification de l'alignement moléculaire. Nous passerons ensuite à l'étude de la dynamique de l'alignement, en commençant par un modèle classique analytique, puis en procédant à des simulations numériques. Nous traiterons aussi le problème de l'orientation, toujours à l'aide de simulations. Finalement, nous développerons un modèle Floquet haute fréquence, nous permettant d'avoir une représentation indépendante du temps de la dynamique rotationnelle en champ laser. Nous espérons en tirer une meilleure compréhension de certains phénomènes observés dans les simulations numériques. Nous terminerons par les conclusions et perspectives.

CHAPITRE 1

ASPECTS THÉORIQUES DES CALCULS

Dans le but d'étudier la dynamique de la rotation de molécules soumises à des champs laser intenses dans le domaine de l'infrarouge, nous allons procéder à des simulations numériques par propagation de paquets d'ondes quantiques. Nous avons choisi de travailler avec la molécule triatomique HCN qui possède quelques caractéristiques intéressantes pour notre étude:

- elle est linéaire dans son état fondamental, ce qui permet de définir simplement l'alignement et l'orientation, l'axe internucléaire servant de vecteur pour repérer la molécule dans l'espace;
- elle possède un moment dipolaire permanent, ce qui est essentiel pour étudier les rôles respectifs du dipôle permanent et du dipôle induit par le champ;
- les liaisons σ (C–H) et π (C \equiv N) sont de nature très différente, ce qui rend possible une analyse plus en profondeur de l'influence de la vibration sur l'alignement et l'orientation.

Dans nos simulations, nous traiterons HCN comme une molécule polyatomique linéaire, mais aussi comme une diatomique en fixant une des deux coordonnées internes d'élongation, ou encore comme un rotateur rigide. Ceci nous donnera des outils supplémentaires pour comprendre les effets de la vibration sur l'alignement et l'orientation.

Nous présenterons dans ce chapitre l'hamiltonien employé pour les simulations numériques et introduirons les différentes grandeurs que nous utiliserons pour caractériser la dynamique rotationnelle.

1.1 Modèle

Nous travaillerons avec la molécule triatomique HCN soumise à un champ laser polarisé linéairement. Le modèle employé, utilisant les coordonnées de Jacobi, est donné à la figure 1.1. La molécule est repérée par rapport à l'axe de polarisation du laser $\vec{\epsilon}$ (référentiel du laboratoire) par les angles polaire θ et azimutal φ . Les coordonnées internes \mathbf{R} de la molécule sont la distance R entre H et le centre de masse de CN et la longueur de liaison r de $\text{C}\equiv\text{N}$. Soulignons que la molécule est ici considérée linéaire: l'angle interne de flexion est figé. Cette approximation, qui consiste à négliger une éventuelle excitation vibrationnelle du mode de flexion, est valable considérant l'écart entre les fréquences

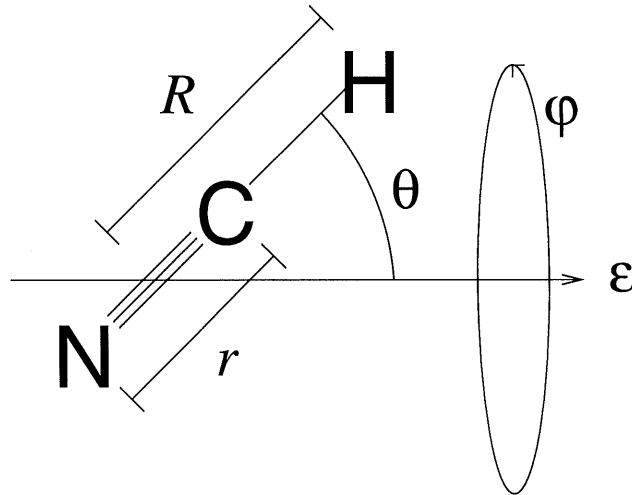


Figure 1.1: Modèle employé pour la molécule HCN.

employées (voir section 1.2.2) et celle du mode de flexion de HCN (716 cm⁻¹ [44]).

1.2 Hamiltonien

L'hamiltonien correspondant à ce modèle, dans l'approximation de Born-Oppenheimer (où nous ne considérons que l'état électronique fondamental) est donné par:

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \theta, \varphi, t) = \hat{T}_{\mathbf{R}} + \hat{H}_{\text{rot}}(\mathbf{R}, \theta, \varphi) + V(\mathbf{R}) + \hat{H}_{\text{laser}}(\mathbf{R}, \theta, \varphi, t) \quad (1.1)$$

avec $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ l'opérateur cinétique s'appliquant aux coordonnées internes, soit R et r :

$$\hat{T}_{\mathbf{R}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{\text{HCN}}} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu_{\text{CN}}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (1.2)$$

avec les masses réduites

$$\mu_{\text{HCN}} = \frac{m_{\text{H}}(m_{\text{C}} + m_{\text{N}})}{m_{\text{H}} + m_{\text{C}} + m_{\text{N}}} \quad (1.3)$$

$$\mu_{\text{CN}} = \frac{m_{\text{C}}m_{\text{N}}}{m_{\text{C}} + m_{\text{N}}} \quad (1.4)$$

L'hamiltonien cinétique de rotation est

$$\hat{H}_{\text{rot}}(\mathbf{R}, \theta, \varphi) = \frac{\hbar^2 \hat{J}^2}{2I(\mathbf{R})} \quad (1.5)$$

où \hat{J}^2 est l'opérateur de moment angulaire:

$$\hat{J}^2 = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (1.6)$$

Le moment principal d'inertie, $I(\mathbf{R})$, qui définit la constante de rotation

$$B(\mathbf{R}) = \frac{\hbar^2}{2I(\mathbf{R})} \quad (1.7)$$

(la valeur d'équilibre pour HCN est $B_0 = 1,478 \text{ cm}^{-1}$ [45]), s'exprime dans les coordonnées choisies comme:

$$I(\mathbf{R}) = \mu_{\text{HCN}} R^2 + \mu_{\text{CN}} r^2 \quad (1.8)$$

Le potentiel moléculaire, $V(\mathbf{R})$, utilisé dans ce travail est celui développé par Bowman *et al.* [44]. Quant à l'hamiltonien \hat{H}_{laser} du couplage laser-molécule, il est décrit en détail à la section 1.2.1.

Notons que les fonctions propres vibrationnelles $\Phi_v(\mathbf{R})$ sont données par

$$[\hat{T}_{\mathbf{R}} + V(\mathbf{R})] \Phi_v(\mathbf{R}) = E_v \Phi_v(\mathbf{R}) \quad (1.9)$$

alors que l'opérateur \hat{J}^2 admet comme fonctions propres les harmoniques sphériques $Y_{J,M}(\theta, \varphi)$ (voir référence [6], pp. 7-8):

$$\hat{J}^2 Y_{J,M}(\theta, \varphi) = J(J+1) Y_{J,M}(\theta, \varphi) \quad (1.10)$$

Nous avons alors comme valeur propre de \hat{H}_{rot} l'énergie rotationnelle

$$E_J = B(\mathbf{R}) J(J+1) \quad (1.11)$$

Tel que mentionné plus haut, nous ferons aussi des calculs où les degrés de liberté vibrationnels R et/ou r seront figés. Ceci correspondra à négliger un des deux (ou les deux) membres de l'opérateur $\hat{T}_{\mathbf{R}}$. Quand aux grandeurs dépendant de \mathbf{R} , elles seront calculées à R et/ou r pris à leur valeur d'équilibre. Nous désignerons par vibreur CH le cas où nous conservons la variable R et figeons la variable $r = r_{\text{eq}}$. et par vibreur CN le cas réciproque. Quand R et r seront figés simultanément, nous aurons, bien entendu, le rotateur rigide.

1.2.1 Couplage laser-molécule

L'hamiltonien décrivant l'interaction entre le champ laser et la molécule est donné par

$$\hat{H}_{\text{laser}} = -\vec{\mu}(\mathbf{R}) \cdot \vec{\mathcal{E}}(t) \quad (1.12)$$

où $\vec{\mu}(\mathbf{R})$ est le moment dipolaire de la molécule et $\vec{\mathcal{E}}(t) = \mathcal{E}(t)\hat{\mathbf{e}}$ le vecteur champ électrique du laser polarisé linéairement selon $\hat{\mathbf{e}}$. En présence d'un champ électrique, le moment dipolaire peut être développé comme une série de puissances du champ [46]:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \frac{1}{2}\boldsymbol{\alpha}\vec{\mathcal{E}} + \frac{1}{6}\boldsymbol{\beta}\vec{\mathcal{E}}^2 + \frac{1}{24}\boldsymbol{\gamma}\vec{\mathcal{E}}^3 + \dots \quad (1.13)$$

avec $\vec{\mu}_0$ le moment dipolaire permanent, $\boldsymbol{\alpha}$ le tenseur de polarisabilité et $\boldsymbol{\beta}$ et $\boldsymbol{\gamma}$ les tenseurs de la première et seconde hyperpolarisabilité. De cette série, nous ne retiendrons que les deux premiers termes, soit le moment dipolaire permanent $\vec{\mu}_0(\mathbf{R})$, obtenu à partir de la fonction d'onde électronique de l'état fondamental $\psi_0(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ (dans le formalisme de Born-Oppenheimer) [47]:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_0(\mathbf{R}) &= \langle \psi_0(\mathbf{R}) | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi_0(\mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} \\ &= \langle \psi_0(\mathbf{R}) | e\mathbf{r} | \psi_0(\mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (1.14)$$

où $\hat{\boldsymbol{\mu}} \equiv e\mathbf{r}$ est l'opérateur moment dipolaire, e la charge de l'électron et $\mathbf{r} \equiv \sum_i \vec{r}_i$ la somme vectorielle des coordonnées des électrons i (pour une molécule linéaire, $\vec{\mu}_0$ est toujours colinéaire à l'axe internucléaire), ainsi que le tenseur de polarisabilité dont les éléments peuvent être obtenus à partir de la théorie de perturbation, pour le cas d'une molécule soumise à un champ électromagnétique de fréquence ω [47,48]:

$$\begin{aligned} \alpha_{ij}(\mathbf{R}) &= \sum_{n \neq 0} \left[\frac{\langle \psi_0(\mathbf{R}) | \hat{\mu}_i | \psi_n(\mathbf{R}) \rangle \langle \psi_n(\mathbf{R}) | \hat{\mu}_j | \psi_0(\mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}}}{E_n - E_0 - \hbar\omega} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\langle \psi_0(\mathbf{R}) | \hat{\mu}_j | \psi_n(\mathbf{R}) \rangle \langle \psi_n(\mathbf{R}) | \hat{\mu}_i | \psi_0(\mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}}}{E_n - E_0 + \hbar\omega} \right] \end{aligned} \quad (1.15)$$

où ψ_n est le n ième état électronique non perturbé (*i. e.* calculé, dans l'approximation de Born-Oppenheimer en l'absence du champ) d'énergie E_n et $i, j = x, y, z$. Pour une molécule linéaire, si l'axe Oz est choisi colinéaire avec l'axe internucléaire alors α est diagonal, $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ et nous pouvons noter respectivement $\alpha_{||} \equiv \alpha_{zz}$ et $\alpha_{\perp} \equiv \alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ les composantes du tenseur de polarisabilité parallèle et perpendiculaire à l'axe moléculaire. Nous remarquons, équation (1.15), que la polarisabilité dépend de la fréquence ω du champ électromagnétique. Dans le cas où celle-ci est petite devant la différence d'énergie des différents états électroniques de la molécule, *i. e.*

$$\hbar\omega \ll E_n - E_0 \quad (1.16)$$

(ce qui tient pour le domaine de l'infrarouge), la correction à la polarisabilité due à la fréquence peut être négligée au dénominateur de l'équation (1.15) et on peut utiliser la valeur de la polarisabilité statique, c'est-à-dire celle obtenue pour un champ électrique statique. Les valeurs de moment dipolaire permanent et de polarisabilité utilisées pour ce travail sont tirées des références [49–51] et sont données (à l'équilibre) au tableau 1.1. (On trouvera une table de conversion pour les unités atomiques à l'annexe A.) Nous obtenons finalement, en reportant le développement (1.13) dans l'équation (1.12),

$$\hat{H}_{\text{laser}} = -\mu_0(R, r)\mathcal{E}(t)\cos\theta - \frac{\mathcal{E}^2(t)}{2} [\alpha_{||}(R, r)\cos^2\theta + \alpha_{\perp}(R, r)\sin^2\theta] \quad (1.17)$$

Cette utilisation de la polarisabilité diffère de ce qui est rencontré habituellement dans la littérature. De façon générale, les études traitant de molécules en champ laser intense (avec un seul état électronique) ne considèrent que le moment dipolaire permanent (voir, *e. g.*, les références [49, 53–55]). Pour une molécule comme HCN, cette approximation est justifiable: nous trouvons (en utilisant les paramètres du tableau 1.1) que les couplages

Tableau 1.1: Moment dipolaire permanent, polarisabilité, hyperpolarisabilités et leurs dérivées pour la molécule HCN, en unités atomiques.

Propriété	Umeda <i>et al.</i> [49–51]	Maroulis <i>et al.</i> [52]
μ_0	1,137	1,1805
$\alpha_{ }$	21,71	22,32
α_{\perp}	13,28	13,95
$\bar{\alpha}$	16,09	16,74
$\bar{\beta}$		−2,8
$\bar{\gamma}$		$2,20 \times 10^3$
$\partial\mu_0/\partial R$	0,171	
$\partial\mu_0/\partial r$	−0,175	
$\partial\alpha_{ }/\partial R$	6,51	
$\partial\alpha_{ }/\partial r$	11,97	
$\partial\alpha_{\perp}/\partial R$	0,62	
$\partial\alpha_{\perp}/\partial r$	2,07	

$\mu_0 \mathcal{E}$ et $\frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}^2$ sont égaux pour un champ de¹

$$\mathcal{E} = \frac{2\mu_0}{\bar{\alpha}} = 0,1413 \text{ a.u.} \quad (1.18)$$

qui correspond à une intensité $\mathcal{I} = 7,0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. La polarisabilité introduit une correction au moment dipolaire total inférieure de près d'un ordre de grandeur à la valeur du moment dipolaire permanent pour des intensités typiques d'environ de 10^{13} W/cm^2 . Une autre approximation a été utilisée pour l'étude de la dynamique rotationnelle en champ laser, considérant que la période de rotation d'une molécule est beaucoup plus longue que celle d'oscillation d'un laser infrarouge. Friedrich et Herschbach, dans des travaux récents [26,27], ont négligé le moment dipolaire permanent et n'ont considéré que la polarisabilité, alléguant justement que l'oscillation rapide (devant la vitesse de rotation de la molécule) du champ électrique du laser entraînait une moyenne nulle du terme $\mu_0 \mathcal{E}(t)$ dans l'équation (1.17). Nous aurons la possibilité, dans ce travail, de vérifier le bien-fondé et éventuellement le domaine de validité de ces hypothèses.

Le lecteur est alors en droit de se demander comment l'omission des première et seconde hyperpolarisabilités (et des termes subséquents) est justifiée. L'exercice de comparaison de la force des couplages peut être fait à l'aide des valeurs publiées par Maroulis et Pouchan [52], données au tableau 1.1. Les résultats sont montrés à la figure 1.2. On voit que le terme $\frac{1}{6} \beta \mathcal{E}^3$ demeure négligeable (d'autant plus qu'il a une moyenne nulle, selon l'argument de Friedrich et Herschbach). Quand à la seconde hyperpolarisabilité, elle donne lieu à un couplage égal à celui du moment dipolaire permanent à $\mathcal{E} = 0,2344 \text{ a.u.}$ (soit $\mathcal{I} = 1,9 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$) et à la polarisabilité à $\mathcal{E} = 0,3022 \text{ a.u.}$ ($\mathcal{I} = 3,2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$). Ces valeurs étant bien au-delà des intensités produisant une ionisation non-négligeable pour HCN (voir section 1.2.2), il nous semble que le choix de conserver les

¹Nous utilisons ici la valeur moyenne de la polarisabilité, donnée par la moyenne des éléments diagonaux du tenseur α , $\bar{\alpha} = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3 = (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})/3$.

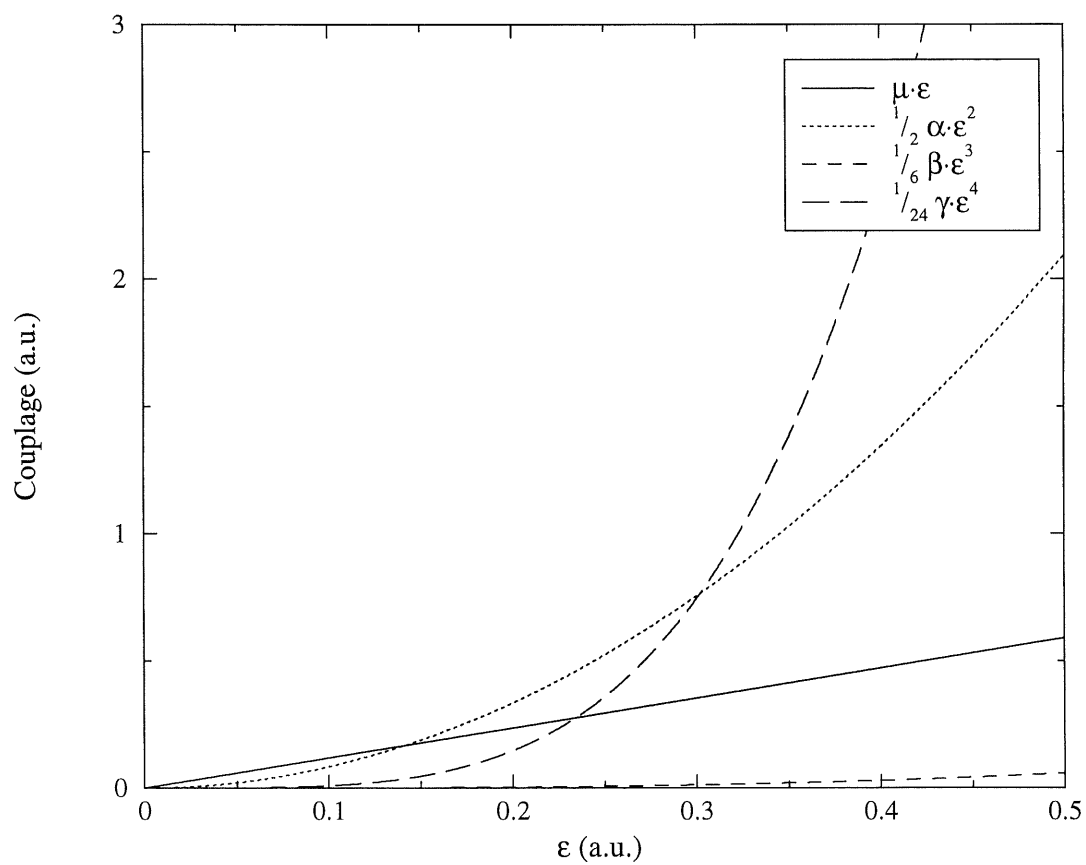


Figure 1.2: Valeur des différents couplages laser-molécule pour la molécule HCN en fonction de l'amplitude du champ électrique.

deux premiers termes du développement (1.13) est le meilleur compromis aux intensités de l'ordre de $\mathcal{I} \sim 10^{13} \text{ W/cm}^2$ employées ici.

1.2.2 Description des impulsions laser

Nous utiliserons des impulsions laser définies par

$$\mathcal{E}(t) = f(t)\mathcal{E}_0 \cos(\omega t) \quad (1.19)$$

avec l'enveloppe du champ donnée par

$$f(t) = \begin{cases} \sin^2 \left[\frac{t}{t_o} \frac{\pi}{2} \right] & \text{si} & 0 < t < t_o \\ 1 & \text{si} & t_o \leq t < t_t - t_o \\ \sin^2 \left[\frac{t-t_t}{t_o} \frac{\pi}{2} \right] & \text{si} & t_t - t_o \leq t < t_t \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (1.20)$$

où t_t est la durée totale de l'impulsion et t_o la durée de la montée ou de la descente (allumage et extinction) du laser. Celle-ci sera, sauf mention contraire, $t_o = 0,35 \text{ ps}$, ce qui donne une montée adiabatique de l'impulsion vis-à-vis de la vibration, mais non de la rotation de la molécule (dont les périodes respectives sont de l'ordre de 10^{-14} s et 10^{-11} s).

Les fréquences laser employées sont choisies dans le spectre infrarouge. Elles correspondent soit au laser à CO_2 , $\hbar\omega = 943,5 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 10,6 \text{ }\mu\text{m}$) ou $\hbar\omega = 1075,0 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 9,3 \text{ }\mu\text{m}$), ou encore la seconde harmonique de cette dernière (2150 cm^{-1}), soit à la résonance vibrationnelle des modes normaux ν_1 à $2095,4 \text{ cm}^{-1}$ ($0 \rightarrow 1$) ou ν_3 à $3352,8 \text{ cm}^{-1}$ ($0 \rightarrow 2$), représentant approximativement les étirements $\text{C}\equiv\text{N}$ et C-H , respectivement (voir référence [56], pp. 174 et 279). Dans les cas où un seul degré de

liberté vibrationnel sera employé, nous utiliserons les fréquences des transitions $0 \rightarrow 1$ à $3211,3 \text{ cm}^{-1}$ pour le vibreur CH et $2323,7 \text{ cm}^{-1}$ pour le vibreur CN.

L'amplitude maximale du champ \mathcal{E}_0 sera de l'ordre de 0,0169 a.u. (cette valeur correspondant à une intensité $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$). À partir du modèle d'ionisation par effet tunnel, valide aux fréquences du domaine de l'infrarouge utilisées ici, le seuil d'ionisation est donné par [57,58]:

$$\mathcal{I}_{\text{ion}}(\text{W/cm}^2) = 4 \times 10^9 [V_{\text{ion}}(\text{eV})]^4 Z^{-2} \quad (1.21)$$

où V_{ion} est le potentiel d'ionisation et Z la charge résiduelle totale. Pour le seuil de la première ionisation (*i. e.*, $Z = 1$) de HCN, avec $V_{\text{ion}} = 13,60 \text{ eV}$ [59], nous obtenons

$$\mathcal{I}_{\text{ion}} = 1,4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2 \quad (1.22)$$

Donc, des intensités en-deçà de 10^{14} W/cm^2 peuvent être utilisées pour obtenir des effets d'optique non-linéaires, sans risque d'ionisation de la molécule.

Des impulsions de la forme (1.20), avec une telle combinaison d'intensités et de fréquences en infrarouge, devraient être accessibles en laboratoire avec la technologie laser moderne (voir, *e. g.*, les références [60,61]).

1.3 Évolution temporelle

Pour faciliter le calcul, nous allons diviser l'hamiltonien cinétique de rotation, équation (1.5), en deux opérateurs:

$$\hat{H}_{\text{rot}}(\mathbf{R}, \theta, \varphi) = B(\mathbf{R}) (\hat{T}_\theta + \hat{T}_\varphi) \quad (1.23)$$

en prenant

$$\hat{T}_\theta = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (1.24)$$

$$\hat{T}_\varphi = -\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (1.25)$$

Puisque nous utilisons dans ce travail des lasers polarisés linéairement, M , la projection du vecteur de moment angulaire \vec{J} sur l'axe de polarisation du laser, est un bon nombre quantique. Ceci nous permet de séparer la coordonnée φ en réécrivant la fonction d'onde totale comme

$$\Psi(\mathbf{R}, \theta, \varphi; t) \equiv \Psi(\mathbf{R}, \theta; t) \frac{e^{iM\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (1.26)$$

[le facteur $(2\pi)^{-1/2}$ servant à la normalisation]. L'opération de \hat{T}_φ donne alors

$$\hat{T}_\varphi \Psi(\mathbf{R}, \theta; t) \frac{e^{iM\varphi}}{\sqrt{2\pi}} = \frac{M^2}{\sin^2 \theta} \Psi(\mathbf{R}, \theta; t) \frac{e^{iM\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (1.27)$$

Nous allons donc pouvoir séparer la coordonnée φ en ajoutant le terme en M à la fonction potentiel:

$$V'(\mathbf{R}, \theta) = V(\mathbf{R}) + B(\mathbf{R}) \frac{M^2}{\sin^2 \theta} \quad (1.28)$$

En résumé, nous employerons l'hamiltonien

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \theta, t) = \hat{T}_\mathbf{R} + B(\mathbf{R}) \hat{T}_\theta + V'(\mathbf{R}, \theta) + \hat{H}_{\text{laser}}(\mathbf{R}, \theta, t) \quad (1.29)$$

agissant sur la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{R}, \theta, t)$, à M fixe et en l'absence de la coordonnée φ .

L'évolution temporelle de la fonction d'onde du temps t au temps $t + \delta t$ est donnée par

$$\Psi(\mathbf{R}, \theta, t + \delta t) = \exp \left[- (i/\hbar) \delta t \hat{H}(\mathbf{R}, \theta, t) \right] \Psi(\mathbf{R}, \theta, t) \quad (1.30)$$

Nous effectuerons cette évolution par propagation numérique d'une fonction d'onde initiale $\Psi_0(\mathbf{R}, \theta) \equiv \Psi(\mathbf{R}, \theta, t = 0)$ correspondant, sauf mention contraire, à l'état fondamental de HCN $v = 0$, $J = 0$, $M = 0$. Nous utiliserons la méthode de l'opérateur

fractionné [62–64] faisant appel à des transformées de Fourier rapides, ainsi que, pour la variable angulaire, la méthode développée par Dateo et Metiu [65,66] ou une transformation de contact [67]. Les détails de cette propagation sont donnés à l’annexe B.

1.4 Calcul des résultats

1.4.1 Distribution en θ

La distribution angulaire de la molécule est obtenue par l’équation:

$$\mathcal{P}(\theta; t) = \frac{\langle \Psi(\theta; t) | \Psi(\theta; t) \rangle_{\mathbf{R}}}{\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle} \quad (1.31)$$

avec les produits scalaires

$$\langle f | g \rangle_{\mathbf{R}} = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} f^*(R, r) g(R, r) R^2 dR r^2 dr \quad (1.32)$$

et

$$\langle f | g \rangle = \int_0^\pi \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} f^*(R, r, \theta) g(R, r, \theta) R^2 dR r^2 dr \sin \theta d\theta \quad (1.33)$$

Les bornes des intégrales en R et r sont déterminées à partir de la grille utilisée dans les calculs numériques pour représenter la fonction Ψ (voir section B.1).

1.4.2 Mesure de l’alignement et de l’orientation

Pour pouvoir mesurer quantitativement l’alignement de la molécule, nous utiliserons la valeur $\theta_{1/2}$ (*half angle*) définie par [68]:

$$\int_0^{\theta_{1/2}} \mathcal{P}(\theta; t) d\theta = \frac{1}{2} \int_0^{\pi/2} \mathcal{P}(\theta; t) d\theta \quad (1.34)$$

Elle représente le point médian de la distribution comprise entre $\theta = 0$ et $\pi/2$ rad. Nous montrons à la figure 1.3 la correspondance entre, figure 1.3(a), une distribution angulaire $\mathcal{P}(\theta)$ [voir équation (1.31)] et, figure 1.3(b), le $\theta_{1/2}$ correspondant. À $t = 0$ ps, la distribution est isotrope en θ (soit l'état rotationnel $J = M = 0$), donnant une valeur de $\theta_{1/2} = \pi/4$ rad. L'apparition de l'alignement vers $\theta = 0$ rad, de $t = 0,5$ ps à $1,5$ ps, se traduit par une diminution de $\theta_{1/2}$ sous $\pi/8$ rad. Inversement, une distribution avec un maximum en $\theta = \pi/2$, comme celle observée à $t = 3,5$ ps, donne un $\theta_{1/2}$ élevé. Notons que cette méthode est biaisée vers $\theta = 0$ et $\pi/2$ rad: une distribution dont le maximum est centré autour de $\theta = \pi/4$ rad sera traduite par un $\theta_{1/2}$ de $\pi/4$ rad, tout comme une distribution isotrope.

Si la distribution angulaire est symétrique par rapport à $\pi/2$ (ce qui est toujours le cas quand un seul laser est employé, comme nous le verrons au chapitre 3), il est inutile de répéter l'exercice pour $\theta = \pi/2$ à π rad. Cependant, dans les cas où nous traiterons de l'orientation, en plus de la valeur obtenue à l'équation (1.34) (que nous indiquerons alors $\theta_{1/2}^{(0)}$) nous employerons $\theta_{1/2}^{(\pi)}$ défini par:

$$\int_{\pi-\theta_{1/2}^{(\pi)}}^{\pi} \mathcal{P}(\theta; t) d\theta = \frac{1}{2} \int_{\pi/2}^{\pi} \mathcal{P}(\theta; t) d\theta \quad (1.35)$$

De plus, comme mesure de l'asymétrie, nous calculerons la valeur

$$\mathcal{P}_{\theta}^{(0)} - \mathcal{P}_{\theta}^{(\pi)} = \left[\int_0^{\pi/2} - \int_{\pi/2}^{\pi} \right] \mathcal{P}(\theta; t) \sin \theta d\theta \quad (1.36)$$

L'orientation à proprement parler pourra être évaluée à partir de cette dernière valeur et de $\theta_{1/2}^{(0)}$ et $\theta_{1/2}^{(\pi)}$. Nous observerons l'orientation en $\theta = 0$ rad ($\theta = \pi$ rad) de la molécule lorsque $\mathcal{P}_{\theta}^{(0)} - \mathcal{P}_{\theta}^{(\pi)}$ sera élevé (faible) et $\theta_{1/2}^{(0)}$ ($\theta_{1/2}^{(\pi)}$) faible simultanément.

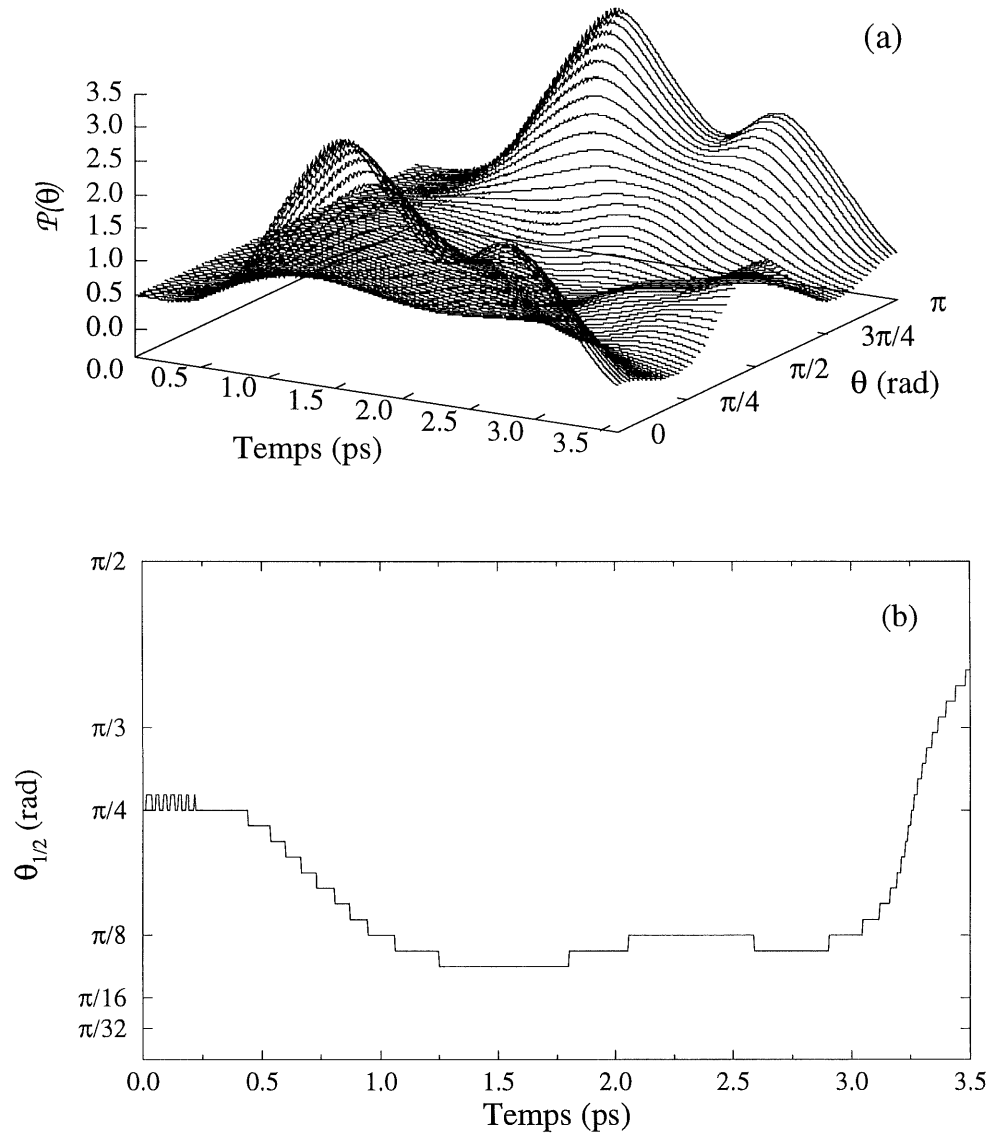


Figure 1.3: (a) Représentation 3D d'une distribution angulaire $\mathcal{P}(\theta)$. (b) $\theta_{1/2}$ correspondant.

1.4.3 Population ro-vibrationnelle

Nous pouvons exprimer la fonction d'onde comme un développement en série sur les fonctions propres vibrationnelles et rotationnelles:

$$\Psi(\mathbf{R}, \theta; t) = \sum_{v,J} c_{v,J}(t) \Phi_v(\mathbf{R}) \tilde{Y}_{J,M}(\theta) \quad (1.37)$$

où les $\Phi_v(\mathbf{R})$ sont donnés par l'équation (1.9) et $\tilde{Y}_{J,M}(\theta)$, la partie en θ des harmoniques sphériques [voir équation (1.10)], sont les polynômes associés de Legendre normalisés sur θ , *i. e.* (voir référence [6], pp. 8–9):

$$\tilde{Y}_{J,M}(\theta) = (-1)^M \sqrt{\frac{(2J+1)(J-M)!}{2(J+M)!}} P_J^M(\cos \theta) \quad (1.38)$$

qui dépendent paramétriquement de la valeur de M . Les coefficients complexes $c_{v,J}(t)$ sont calculés à l'aide de l'équation

$$c_{v,J}(t) = \langle J_M | [\langle \Phi_v | \Psi(t) \rangle_{\mathbf{R}}]_{\theta} \rangle \quad (1.39)$$

où nous notons $|J_M\rangle$ le ket associé à la fonction $\tilde{Y}_{J,M}(\theta)$ et introduisons le produit scalaire

$$\langle f | g \rangle_{\theta} = \int_0^{\pi} f^*(\theta) g(\theta) \sin \theta d\theta \quad (1.40)$$

En l'absence du champ, ces coefficients évoluent selon

$$c_{v,J}(t') = c_{v,J}(t) e^{-iE(t'-t)/\hbar} \quad (1.41)$$

Si l'on néglige le couplage entre la rotation et la vibration, nous pouvons écrire l'énergie totale comme la somme $E = E_v + E_{J,v}$ de l'énergie vibrationnelle, donnée par l'équation (1.9), et de l'énergie rotationnelle, équation (1.11), qui devient ici

$$E_{J,v} = (B)_{vv} J(J+1) \quad (1.42)$$

avec la notation

$$(A)_{v'v} = \langle \Phi_{v'} | A(\mathbf{R}) | \Phi_v \rangle_{\mathbf{R}} \quad (1.43)$$

En reportant ce résultat dans les équations (1.37) puis (1.31), nous retrouvons la distribution angulaire $\mathcal{P}(\theta; t')$ à tout temps t' après extinction du laser:

$$\mathcal{P}(\theta; t') = \sum_{v, J', J} c_{v, J'}^*(t) e^{iE_{J', v}(t' - t)/\hbar} \tilde{Y}_{J', M}(\theta) c_{v, J}(t) e^{-iE_{J, v}(t' - t)/\hbar} \tilde{Y}_{J, M}(\theta) \quad (1.44)$$

(pour $t, t' > t_i$) où nous avons considéré l'orthogonalité des fonctions vibrationnelles $\Phi_v(\mathbf{R})$ et le fait que les fonctions $\tilde{Y}_{J, M}(\theta)$ soient réelles. Cette équation permet d'obtenir l'évolution des valeurs de $\theta_{1/2}$ et $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ après l'impulsion sans avoir recours à une propagation de paquets d'ondes qui exige plus de ressources de calcul.

Comme résultat des simulations, nous présenterons aussi les populations ro-vibrationnelles $|c_{v, J}(t)|^2$, qui sont indépendantes du temps en l'absence d'interaction avec le laser, comme l'indique l'équation (1.41).

CHAPITRE 2

ALIGNEMENT

Dans ce chapitre, nous allons étudier la dynamique rotationnelle de l'alignement de la molécule HCN soumise à de brèves impulsions laser. Comme notre objectif est de comprendre les processus impliqués dans cette dynamique, nous commencerons par développer un modèle classique du rotateur rigide, nous permettant de dégager les éléments les plus fondamentaux de l'alignement. Ensuite, nous passerons au rotateur rigide quantique afin de voir comment le modèle classique peut s'appliquer à la dynamique quantique. L'étape suivante consistera à considérer la vibration de la molécule, des modèles vibreur CH ou CN à un degré de liberté rotationnelle jusqu'au modèle complet pour la molécule HCN.

Ce faisant, nous porterons une attention particulière aux rôles respectifs du moment dipolaire permanent et de la polarisabilité, tel que discuté à la section 1.2.1.

2.1 Modèle analytique classique pour le rotateur rigide

Pour nous aider à l'interprétation des résultats de la dynamique quantique, nous allons donc commencer par travailler avec un rotateur rigide et développer un modèle analytique classique.

Suivant Landau et Lifchitz (référence [69], § 30), nous partons d'un rotateur rigide (classique) interagissant avec un champ électromagnétique *via* un moment dipolaire perma-

nent et une polarisabilité, dont le lagrangien en coordonnées sphériques s'écrit

$$L = \frac{I}{2} [\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2] + \mu_0 \mathcal{E}_0 \cos \theta \cos \omega t + \frac{1}{2} \mathcal{E}_0^2 [\alpha_{\parallel} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp} \sin^2 \theta] \cos^2 \omega t \quad (2.1)$$

Nous pouvons récrire les équations de Lagrange des variables θ et φ en une unique équation du mouvement en θ :

$$I\ddot{\theta} = \frac{M^2 \cos \theta}{I \sin^3 \theta} - \frac{\alpha \mathcal{E}_0^2}{4} \sin 2\theta - \mu_0 \mathcal{E}_0 \sin \theta \cos \omega t - \frac{\alpha \mathcal{E}_0^2}{4} \sin 2\theta \cos 2\omega t \quad (2.2)$$

avec $\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ et M une constante du mouvement donnée par

$$M = I \sin^2 \theta \dot{\varphi} \quad (2.3)$$

Deux cas intéressants se présentent, selon que la fréquence du laser est grande devant la période de rotation de la molécule, *i. e.*

$$\omega \gg \frac{d\theta}{dt} \quad (2.4)$$

que nous appellerons *haute fréquence*, ou que cette fréquence est *en résonance* avec les transitions rotationnelles. Les deux sections suivantes traiteront respectivement ces possibilités.

2.1.1 Cas haute fréquence (hors résonance rotationnelle)

Dans le cas où la fréquence du laser est élevée et rotationnellement hors résonance [au sens de l'équation (2.4)], le membre de droite de l'équation (2.2) donne lieu à deux types de termes: *indépendants du temps* ou *dépendants du temps et oscillant rapidement*. Notons que l'interaction avec le champ est implicitement présente dans la partie indépendante du temps à travers la polarisabilité α .

Nous pouvons considérer que le déplacement $\theta(t)$ du rotateur va correspondre à une “trajectoire” moyenne donnée par le terme indépendant du temps accompagnée de petites oscillations $\xi(t)$ de fréquence ω qui proviennent de la partie dépendante du temps de l’équation (2.2):

$$I\ddot{\xi} = -\mu_0\mathcal{E}_0 \sin \theta \cos \omega t - \frac{\alpha\mathcal{E}_0^2}{4} \sin 2\theta \cos 2\omega t \quad (2.5)$$

L’équation du mouvement pour θ peut s’écrire, dans l’approximation haute fréquence, en termes d’une énergie potentielle efficace, *i. e.*

$$I\ddot{\theta} \simeq -\frac{dV_{\text{eff}}}{d\theta} \quad (2.6)$$

faisant intervenir un potentiel $V(\theta)$ indépendant du temps et l’énergie cinétique de l’oscillation $\xi(t)$ moyennée sur un cycle optique:

$$V_{\text{eff}} = V(\theta) + \frac{I\overline{\dot{\xi}^2}}{2} \quad (2.7)$$

De l’équation (2.5), nous trouvons

$$\dot{\xi}(t) = -\frac{\mu_0\mathcal{E}_0}{I\omega} \sin \theta \sin \omega t - \frac{\alpha\mathcal{E}_0^2}{8I\omega} \sin 2\theta \sin 2\omega t \quad (2.8)$$

d’où nous obtenons

$$\frac{I\overline{\dot{\xi}^2}}{2} = \frac{\mu_0^2\mathcal{E}_0^2}{4I\omega^2} \sin^2 \theta + \frac{\alpha^2\mathcal{E}_0^4}{256I\omega^2} \sin^2 2\theta \quad (2.9)$$

$V(\theta)$ est dérivé de l’équation (2.2):

$$-\frac{dV}{d\theta} = \frac{M^2}{I} \frac{\cos \theta}{\sin^3 \theta} - \frac{\alpha\mathcal{E}^2}{4} \sin 2\theta \quad (2.10)$$

pour donner finalement

$$\ddot{\theta} \simeq \frac{M^2}{I^2} \frac{\cos \theta}{\sin^3 \theta} - \left[\frac{\mu_0^2\mathcal{E}_0^2}{4I^2\omega^2} + \frac{\alpha\mathcal{E}_0^2}{4I} \right] \sin 2\theta - \frac{\alpha^2\mathcal{E}_0^4}{128I^2\omega^2} \sin 4\theta \quad (2.11)$$

En prenant $M = 0$ (qui correspond à l’état initial considéré, voir section 1.3), en négligeant le terme en \mathcal{E}_0^4/ω^2 et en posant $\Theta \equiv 2\theta$, nous obtenons

$$\ddot{\Theta} + \Omega^2 \sin \Theta = 0 \quad (2.12)$$

qui est l'équation d'un pendule de fréquence Ω , cette dernière s'exprimant comme

$$\Omega = \frac{1}{\sqrt{I}} \left(\frac{1}{2} \frac{\mu_0^2 \mathcal{E}_0^2}{I \omega^2} + \frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}_0^2 \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

L'équation (2.12) peut être résolue de manière approchée pour $\Theta \simeq 0$ en posant $\sin \Theta \simeq \Theta$ et en obtenant ainsi un oscillateur harmonique en Θ , ou de manière exacte (voir référence [70], § 2.7) pour obtenir la période d'oscillation à partir d'un angle $\theta_0 = \Theta_0/2$ près de $\pi/2$ rad:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{4}{\Omega} K(\sin^2 \frac{\Theta_0}{2}) \\ &= \frac{4}{\Omega} K(\sin^2 \theta_0) \end{aligned} \quad (2.14)$$

où K est une intégrale elliptique complète de première espèce [71].

Nous pouvons alors définir un temps d'alignement par référence à la période τ , proportionnelle à Ω^{-1} , selon l'équation (2.14). Nous considérons alors que le taux d'alignement, défini comme proportionnel à l'inverse du temps d'alignement, est proportionnel à Ω . Nous en tirons, avec l'aide de l'équation (2.11), les trois observations suivantes:

(i) Le couplage *via* le moment dipolaire permanent présent dans l'équation (2.2), $\mu_0 \mathcal{E}_0 \cos \omega t$, oscille très rapidement avec le champ avec une valeur moyenne de zéro sur un cycle optique (voir la présentation de l'argument de Friedrich et Herschbach à la section 1.2.1). Cependant, un terme de second ordre en $\mu_0^2 \mathcal{E}_0^2$ apparaît, qui vient s'ajouter au terme de polarisabilité $\alpha \mathcal{E}_0^2$ dans l'équation (2.11). Les deux contribuent au mouvement en θ de fréquence Ω .

(ii) Le rapport de la contribution de second ordre du moment dipolaire permanent sur celle de la polarisabilité dans le terme de fréquence Ω , équation (2.13), est indépendant

de l'amplitude du champ et vaut, pour HCN (voir tableau 1.1):

$$\left(\frac{\mu_0^2 \mathcal{E}_0^2}{2I\omega^2}\right) \left(\frac{\alpha \mathcal{E}_0^2}{2}\right)^{-1} \approx 2,1 \times 10^{-6} [\omega(\text{a.u.})]^{-2} \quad (2.15)$$

La polarisabilité est donc dominante lorsque la fréquence du laser excède $1,4 \times 10^{-3}$ a.u. (315 cm^{-1}), quelle que soit l'intensité.

(iii) Le rapport du terme négligé à l'équation (2.11) sur la contribution de premier ordre de la polarisabilité,

$$\left(\frac{\alpha^2 \mathcal{E}_0^4}{128I\omega^2}\right) \left(\frac{\alpha \mathcal{E}_0^2}{4}\right)^{-1} \approx 3,5 \times 10^{-6} \left[\frac{\mathcal{E}_0(\text{a.u.})}{\omega(\text{a.u.})}\right]^2 \quad (2.16)$$

est de plusieurs ordres de grandeur inférieur à 1 pour les fréquences et intensités employées dans ce travail (voir section 1.2.2).

2.1.2 Cas en résonance rotationnelle

Nous pouvons faire le même exercice, mais en choisissant un laser en résonance avec la rotation, *i. e.* $\omega \simeq d\theta/dt$.

Nous récrivons l'équation (2.2) comme (considérant $M = 0$):

$$I\ddot{\theta} = -\frac{\alpha \mathcal{E}_0^2}{4} \sin 2\theta - \frac{\mu_0 \mathcal{E}_0}{2} [\sin(\theta - \omega t) + \sin(\theta + \omega t)] + \frac{\alpha \mathcal{E}_0^2}{8} [\sin 2(\theta - \omega t) + \sin 2(\theta + \omega t)] \quad (2.17)$$

En appliquant l'approximation RWA [72] (négligeant les termes en $\theta + \omega t$ et 2θ), nous avons

$$\ddot{\theta} = -\frac{\mu_0 \mathcal{E}_0}{2I} \sin(\theta - \omega t) + \frac{\alpha \mathcal{E}_0^2}{8I} \sin 2(\theta - \omega t) \quad (2.18)$$

En faisant le changement de variable $\Theta = \theta - \omega t$, nous retrouvons

$$\ddot{\Theta} + \frac{\mu_0 \mathcal{E}_0}{2I} \sin \Theta + \frac{\alpha \mathcal{E}_0^2}{8I} \sin 2\Theta = 0 \quad (2.19)$$

qui, pour des valeurs faibles de Θ nous permet d'obtenir, par l'approximation $\sin 2\Theta \simeq 2 \sin \Theta$, l'analogue de l'équation (2.12)

$$\ddot{\Theta} + \tilde{\Omega}^2 \sin \Theta = 0 \quad (2.20)$$

avec la fréquence correspondante

$$\tilde{\Omega} = \left(\frac{\mu_0 \mathcal{E}_0}{2I} + \frac{\alpha \mathcal{E}_0^2}{4I} \right)^{1/2} \quad (2.21)$$

Nous avons ici la présence d'un terme impliquant le moment dipolaire permanent du premier ordre en puissance du champ, dont le rapport sur le terme de polarisabilité est

$$\left(\frac{\mu_0 \mathcal{E}_0}{2I} \right) \left(\frac{\alpha \mathcal{E}_0^2}{4I} \right)^{-1} \approx 2,7 \times 10^{-1} [\mathcal{E}_0(\text{a.u.})]^{-1} \quad (2.22)$$

Nous trouvons, à l'inverse du cas haute fréquence, que c'est le terme en μ_0 qui domine et ce pour des intensités jusqu'à $\mathcal{I} = 2,6 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$. Il en résulte alors une dynamique rotationnelle complètement différente, comme nous pouvions nous y attendre en comparant des cas en et hors résonance. Cependant, l'écart entre niveaux rotationnels adjacents,

$$\Delta E_{J,J-1} = 2B_0 J \quad (2.23)$$

est de l'ordre de quelques dizaines de cm^{-1} pour HCN, hors du domaine qui nous intéresse de l'infrarouge. Nous ne considérerons donc plus en avant ce cas *en résonance*.

2.2 Résultats pour le rotateur rigide

Nous passons maintenant à l'étude de la dynamique rotationnelle du rotateur rigide quantique en champ laser, en espérant en tirer les faits saillants de l'alignement, tout en utilisant le modèle développé à la section 2.1.1 comme outil interprétatif.

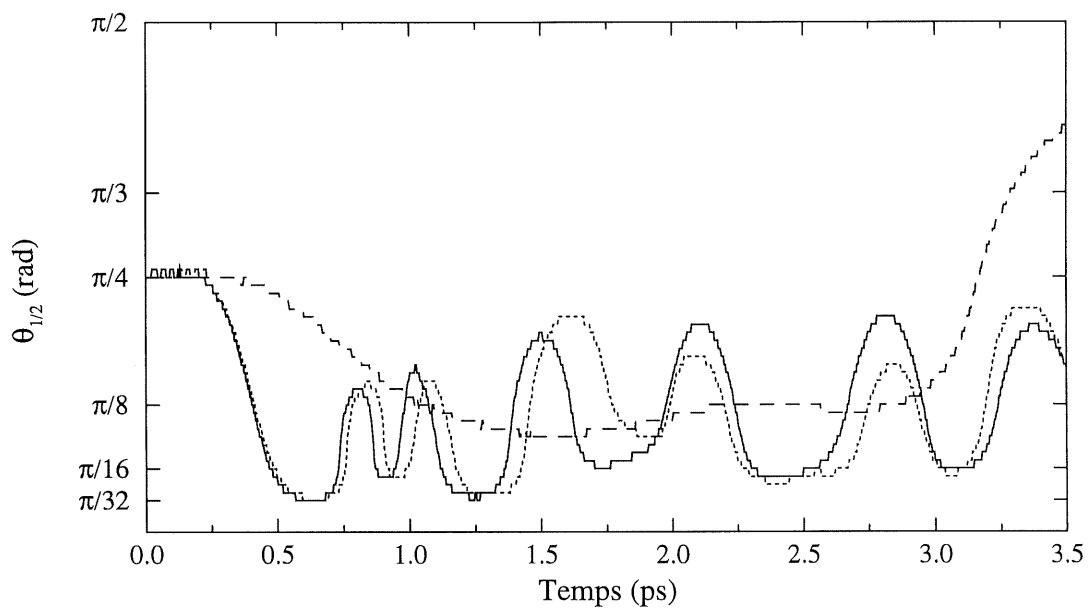


Figure 2.1: $\theta_{1/2}$ pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$, avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent seul (tirets), la polarisabilité seule (pointillé) ou les deux (trait plein). Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

Nous commençons par regarder, figure 2.1, le rotateur rigide soumis à une impulsion de la forme (1.20), avec un temps de montée et de descente de $t_o = 0,35$ ps et un plateau de 1 ps, pour une durée totale de $t_t = 1,7$ ps, à une intensité $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm² et une fréquence $\hbar\omega = 1075$ cm⁻¹. Nous considérons trois cas de couplage laser-molécule [équation (1.17)], simulés indépendamment: le moment dipolaire permanent pris seul [c'est-à-dire en ne conservant que le premier terme de la série (1.13)], la polarisabilité seule [revenant à l'argument de la moyenne nulle de $\mu_0\mathcal{E}(t)$ sur un cycle optique], ou les deux présents ensemble. Nous voyons que l'allumage du laser est suivi, après un délai d'environ 0,2 ps, d'une diminution plus ou moins prononcée du $\theta_{1/2}$, dont la pente peut servir d'indicateur du taux d'alignement tel qu'exprimé par Ω [équation (2.13)]. Nous voyons d'ailleurs, comme la relation (2.15) le prévoit, la prédominance de la contribution de la polarisabilité. Ainsi, que la polarisabilité soit prise en considération avec (figure 2.1, trait plein) ou sans le moment dipolaire permanent (pointillé), le résultat est sensiblement le même pendant l'impulsion. Par contre, quand le moment dipolaire permanent est considéré seul (tirets), l'alignement est beaucoup plus lent, atteignant un maximum après 1,5 ps, alors que α permet d'atteindre un alignement important ($\theta_{1/2} = \pi/32$ rad) en 0,6 ps. À titre indicatif, nous donnons à la figure 2.2 le profil de la distribution en θ de la fonction d'onde [équation (1.31)] à cet instant ($t = 0,65$ ps). Nous voyons effectivement qu'un fort degré d'alignement est atteint, les extrémités (près de 0 et π rad) montrant une distribution aussi étroite que celle que fournirait la fonction $\cos^{60}\theta$.¹

Si nous comparons maintenant ces résultats avec ceux obtenus à une plus haute fréquence, soit la seconde harmonique $\hbar\omega = 2150$ cm⁻¹, figure 2.3, nous notons premièrement que la courbe avec α seul demeure inchangée par rapport au résultat précédent. C'est ce que prévoit le modèle classique, le terme polarisabilité dans Ω étant indépendant de

¹Certains auteurs mesurent l'alignement d'une distribution angulaire en trouvant la fonction $\cos^{2n}\theta$ la plus proche, l'alignement étant d'autant plus important que n est élevé (voir, *e. g.*, référence [22]).

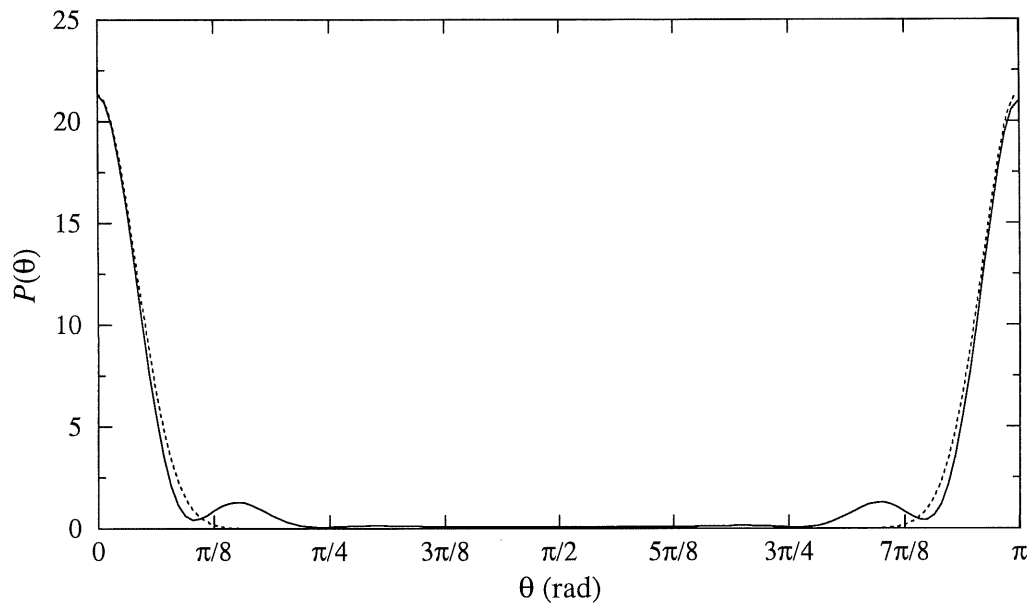


Figure 2.2: Distribution angulaire $\mathcal{P}(\theta)$ pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$, à $t = 0,65 \text{ ps}$ (trait plein) et fonction $\cos^{60} \theta$ (pointillé).

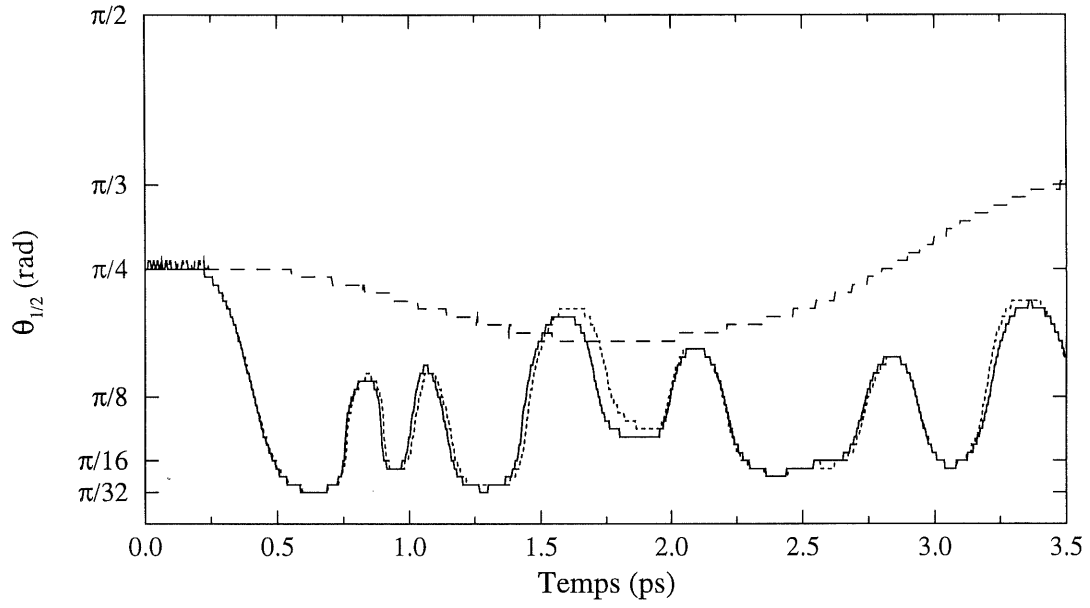


Figure 2.3: $\theta_{1/2}$ pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 2150 \text{ cm}^{-1}$, avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent seul (tirets), la polarisabilité seule (pointillé) ou les deux (trait plein). Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

la fréquence. Par contre, nous voyons que la courbe où μ_0 et α sont simultanément présents s'est sensiblement rapprochée de celle avec α seul; ceci confirme la prédiction de l'équation (2.15) où l'importance du terme du moment dipolaire permanent diminue avec une augmentation de la fréquence. De même, μ_0 pris seul arrive beaucoup moins bien à aligner, la valeur minimale de $\theta_{1/2}$ à cette fréquence n'atteignant pas $\pi/6$ rad.

En revenant à la fréquence de 1075 cm^{-1} , mais cette fois à une intensité $\mathcal{I} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, nous voyons, figure 2.4, que les résultats sont notablement différents. Dans tous les cas, l'alignement est beaucoup plus rapide: le maximum d'alignement ($\theta_{1/2} < \pi/32$ rad) est atteint en moins de 0,5 ps grâce à la polarisabilité, alors que le

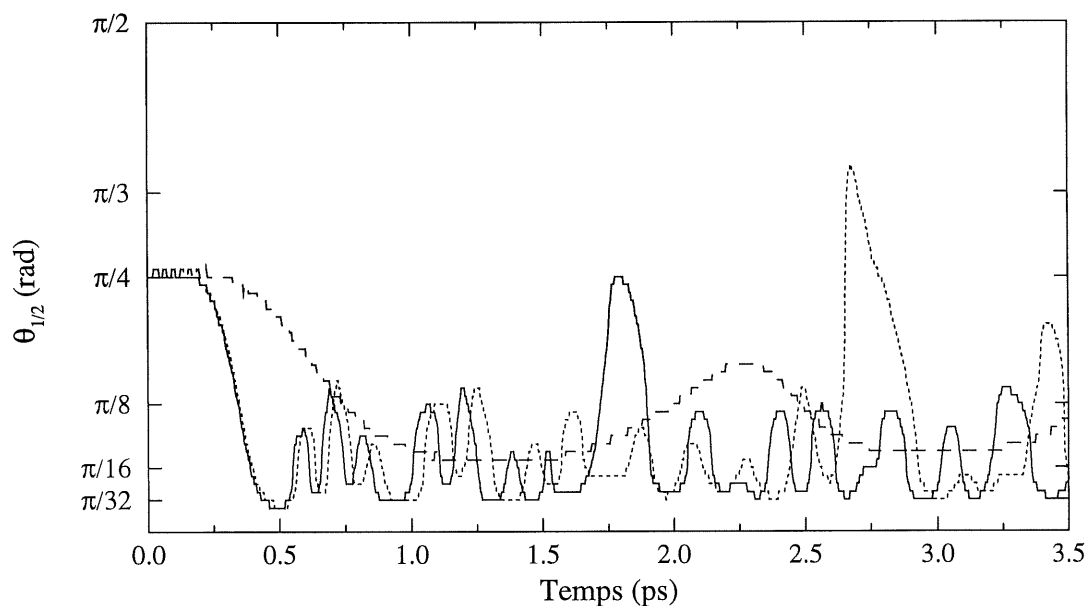


Figure 2.4: $\theta_{1/2}$ pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$, avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent seul (tirets), la polarisabilité seule (pointillé) ou les deux (trait plein). Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

moment dipolaire seul aligne mieux que dans les cas précédents. Ces résultats étaient attendus de l'équation (2.13).

Nous pouvons pousser plus loin cet exercice et mesurer la pente du $\theta_{1/2}$ en fonction du temps lors de la phase initiale d'alignement du rotateur rigide. Deux extrémités de la courbe, associées aux temps t_1 et t_2 , sont choisies visuellement sur le graphique, puis la pente du $\theta_{1/2}$ entre ces deux points est calculée par une régression linéaire en moindres carrés. Les résultats sont donnés aux tableaux 2.1 et 2.2. Considérant cette pente comme un taux d'alignement, donc proportionnelle à Ω [équation (2.13)], le rapport de deux pentes obtenues pour des conditions d'intensité et de fréquence différentes équivaut à

$$\frac{\Omega}{\Omega'} = \frac{\mathcal{E}_0}{\mathcal{E}'_0} = \sqrt{\frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}'}} \quad (2.24)$$

si l'on ne considère que α ($\mu_0 = 0$), ou

$$\frac{\Omega}{\Omega'} = \frac{\mathcal{E}_0}{\omega} \frac{\omega'}{\mathcal{E}'_0} = \frac{\omega'}{\omega} \sqrt{\frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}'}} \quad (2.25)$$

si l'on ne considère que μ_0 ($\alpha = 0$). En prenant comme valeur de référence pour Ω' la pente obtenue à une intensité de 10^{13} W/cm² et une fréquence de 1075 cm⁻¹ ($\mathcal{E}'_0/\omega' \approx 3,446$ a.u.), nous pouvons tracer les courbes prévues par le modèle classique du rotateur rigide [équations (2.24) et (2.25)] et les comparer aux valeurs obtenues par le calcul exact, tableaux 2.1 et 2.2. Nous voyons, à la figure 2.5(a), que le résultat pour la polarisabilité est très bon, même à plus haute intensité: le taux d'alignement suit bien une progression en racine carrée de l'intensité du laser. Dans le cas du moment dipolaire permanent, figure 2.5(b), l'accord est moins bon. Les pentes évoluent linéairement avec le rapport \mathcal{E}_0/ω , et ce sur un grand domaine de fréquences et d'intensités, mais cette droite ne correspond pas exactement à celle prédite par l'équation (2.13). Néanmoins, nous pouvons conclure que le modèle classique réussit à décrire une partie de la dynami-

Tableau 2.1: Pente du $\theta_{1/2}$ pour HCN rotateur rigide avec α seul dans l'interaction laser-molécule, à une fréquence $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$. La pente est calculée par régression linéaire en moindres carrés sur l'intervalle t_1 - t_2 .

\mathcal{I} (W/cm ²)	t_1 (ps)	t_2 (ps)	pente du $\theta_{1/2}$ (rad/ps)
$4,0 \times 10^{13}$	0,23	0,35	-4,93
$2,0 \times 10^{13}$	0,25	0,40	-3,73
$1,5 \times 10^{13}$	0,25	0,45	-3,20
$1,2 \times 10^{13}$	0,30	0,50	-2,97
$1,0 \times 10^{13}$	0,30	0,50	-2,80
$0,8 \times 10^{13}$	0,33	0,50	-2,63
$0,7 \times 10^{13}$	0,33	0,55	-2,36
$0,6 \times 10^{13}$	0,33	0,55	-2,18
$0,5 \times 10^{13}$	0,35	0,60	-1,98
$0,4 \times 10^{13}$	0,35	0,60	-1,75
$0,3 \times 10^{13}$	0,40	0,65	-1,52
$0,2 \times 10^{13}$	0,40	0,75	-1,15
$0,1 \times 10^{13}$	0,50	0,80	-0,750

Tableau 2.2: Pente du $\theta_{1/2}$ pour HCN rotateur rigide avec μ_0 seul dans l'interaction laser-molécule. La pente est calculée par régression linéaire en moindres carrés sur l'intervalle t_1 - t_2 .

\mathcal{I} (W/cm ²)	$\hbar\omega$ (cm ⁻¹)	\mathcal{E}_0/ω (a.u.)	t_1 (ps)	t_2 (ps)	pente du $\theta_{1/2}$ (rad/ps)
$4,0 \times 10^{13}$	1075	6,893	0,35	0,70	-1,53
$2,0 \times 10^{13}$	943,5	5,553	0,40	0,80	-1,18
$2,0 \times 10^{13}$	1075	4,874	0,40	0,90	-0,984
$1,5 \times 10^{13}$	1075	4,221	0,45	1,00	-0,800
$1,0 \times 10^{13}$	943,5	3,927	0,50	1,00	-0,761
$1,0 \times 10^{13}$	1075	3,446	0,50	1,10	-0,625
$4,0 \times 10^{13}$	2150	3,446	0,50	1,10	-0,624
$0,5 \times 10^{13}$	943,5	2,777	0,60	1,20	-0,468
$0,5 \times 10^{13}$	1075	2,437	0,60	1,30	-0,382
$2,0 \times 10^{13}$	2150	2,437	0,60	1,40	-0,381
$1,0 \times 10^{13}$	2150	1,723	0,70	1,30	-0,228

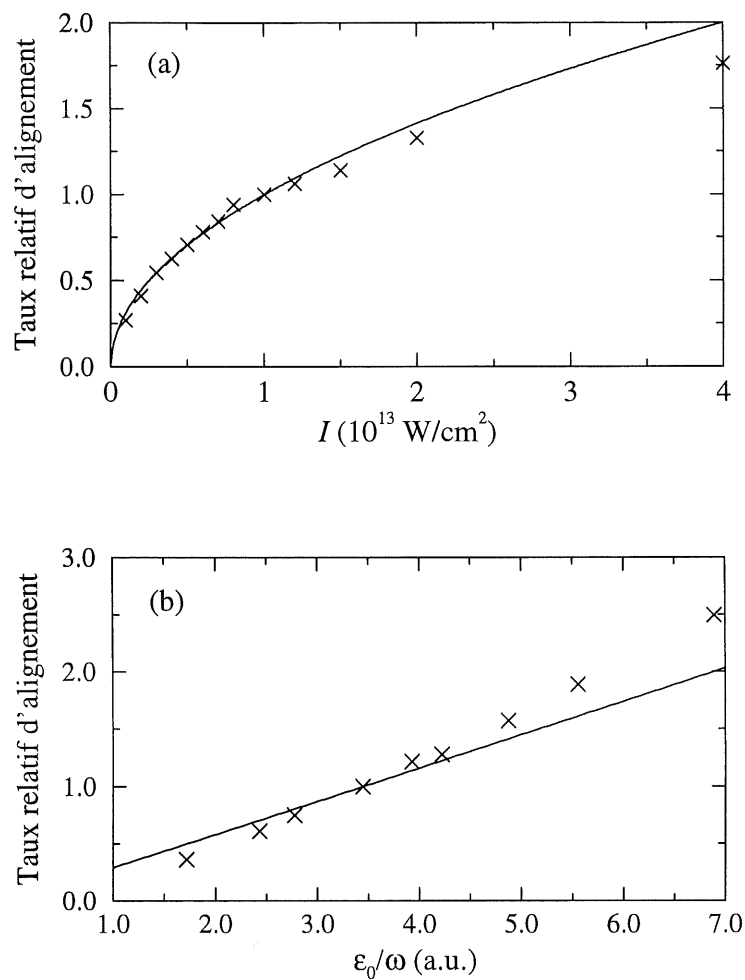


Figure 2.5: Taux relatif d'alignement pour HCN rotateur rigide, calculé numériquement (\times) et attendu par l'équation (2.13): (a) en fonction de l'intensité pour α seul à la fréquence de 1075 cm^{-1} ; (b) en fonction du rapport de l'amplitude du champ sur la fréquence pour μ_0 seul.

que de l'alignement et peut être utilisé pour faciliter la compréhension des phénomènes impliqués dans la dynamique rotationnelle en champ laser.

Suite à cette phase initiale, pendant le plateau (figure 2.1, $0,35 \text{ ps} < t < 1,35 \text{ ps}$), on remarque que l'alignement n'est pas tout à fait conservé, $\theta_{1/2}$ oscillant en remontant à des valeurs proches de $\pi/8 \text{ rad}$. La courbe correspondant au cas le plus défavorable ($t = 1,02 \text{ ps}$) est montrée à la figure 2.6. Nous voyons effectivement que l'alignement est moins bon que celui présenté à la figure 2.2: la distribution entre 0 et $\pi/2 \text{ rad}$ présente deux maxima locaux, autour de $\pi/8$ et $\pi/4 \text{ rad}$. La présence d'un plateau de valeur quasi nulle s'étalant de $3\pi/8$ à $5\pi/8 \text{ rad}$ montre cependant une certaine conservation de l'alignement vers 0 et π . À la fin de l'impulsion ($t = 1,7 \text{ ps}$), on retrouve tout de même un angle $\theta_{1/2}$ qui approche $\pi/16 \text{ rad}$. Des oscillations similaires sont observées aussi à plus

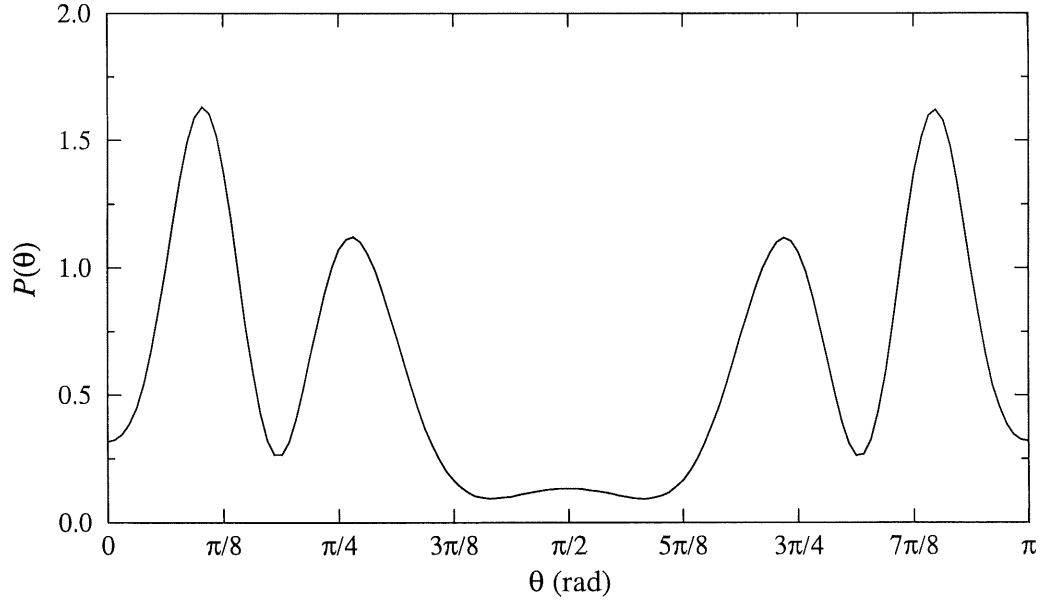


Figure 2.6: Distribution angulaire $\mathcal{P}(\theta)$ pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$, à $t = 1,02 \text{ ps}$.

haute intensité (figure 2.4), et même si la durée du plateau de l'impulsion est augmentée, figure 2.7, la valeur de $\theta_{1/2}$ continue d'osciller, bien qu'elle demeure toujours inférieure à $\pi/4$ lorsque le laser est allumé.

L'allure du $\theta_{1/2}$ une fois le laser éteint ($t > 1,7$ ps) montre un comportement très différent selon le type d'excitation. Dans le cas du moment dipolaire permanent considéré seul, on peut voir, figure 2.1, un désalignement progressif. Ceci s'explique facilement par la population rotationnelle obtenue à la fin de l'impulsion, figure 2.8(a). Nous voyons que seuls les deux premiers niveaux rotationnels sont peuplés; la molécule est donc revenue à un état proche de son état initial et la variation de $\theta_{1/2}$ correspond à l'évolution en

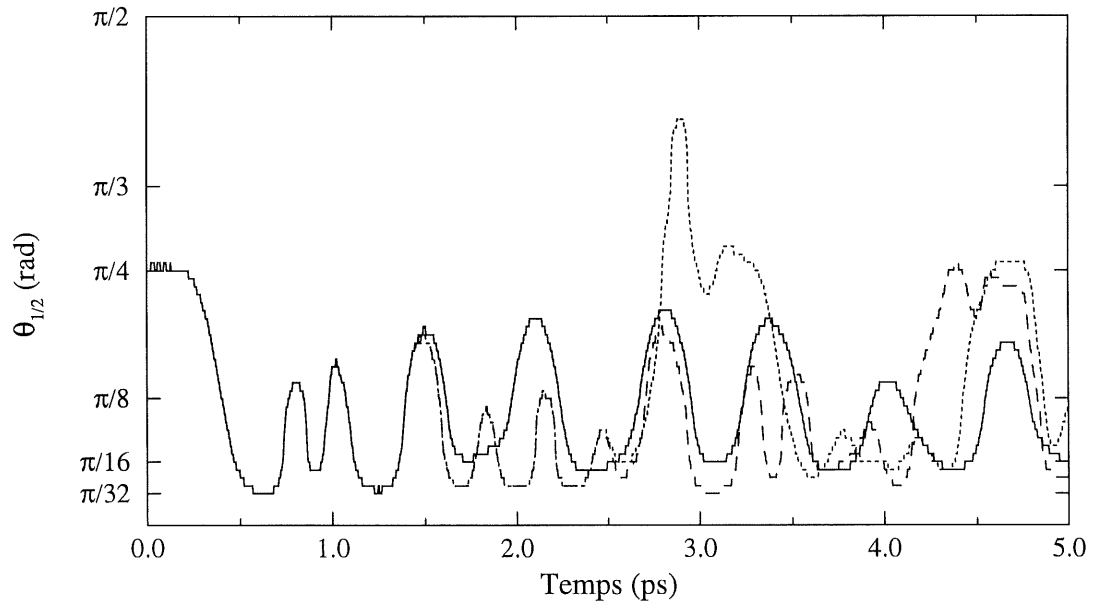


Figure 2.7: $\theta_{1/2}$ pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 1075$ cm⁻¹, avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent et la polarisabilité, avec un plateau de 1,0 ps (trait plein), 2,0 ps (pointillé) ou 3,0 ps (tirets), pour une durée totale de l'impulsion de $t_t = 1,7$ ps, 2,7 ps et 3,7 ps, respectivement.

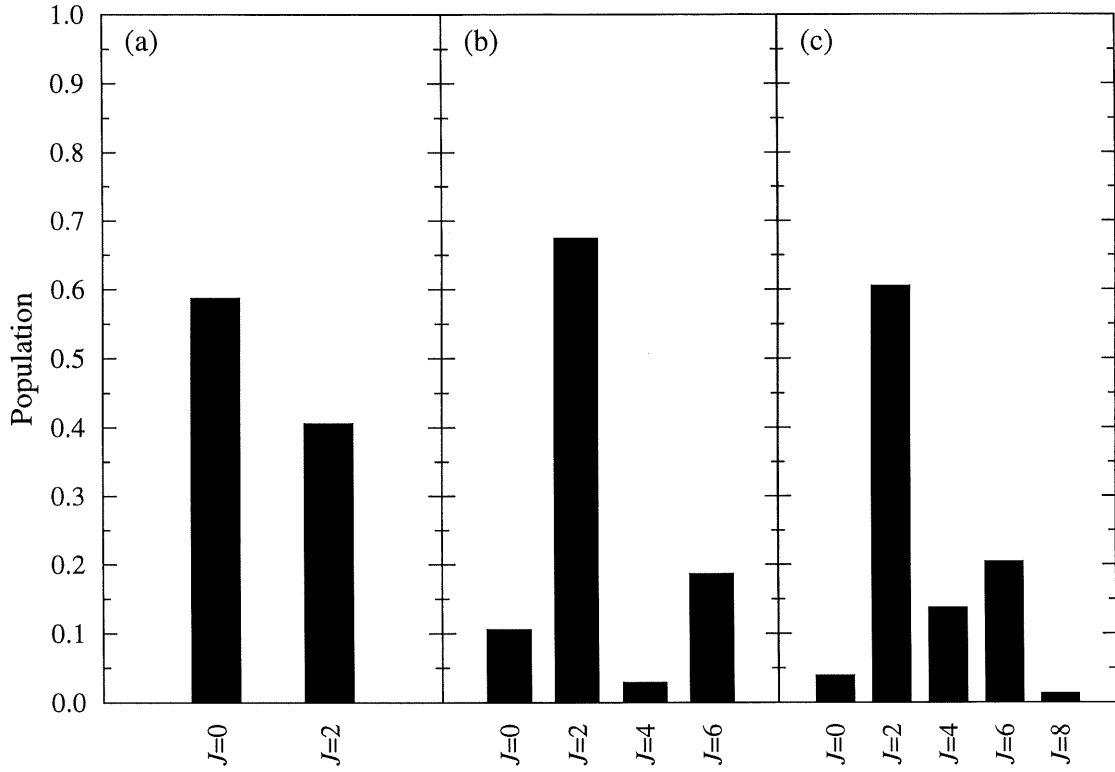


Figure 2.8: Population rotationnelle à la fin de l'impulsion laser ($t > 1,7$ ps) pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 1075$ cm⁻¹, avec dans l'interaction molécule-champ: (a) le moment dipolaire permanent seul; (b) le moment dipolaire permanent et la polarisabilité; (c) la polarisabilité seule. Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

l'absence du champ de ces niveaux rotationnels (voir section 1.4.3). Lorsque la polarisabilité est prise en compte, nous observons une oscillation plus prononcée dont la valeur n'excède pas $\pi/4$ rad. En effet, comme on peut le voir aux figures 2.8(b) et (c), la distribution rotationnelle est plus riche. Les battements correspondent aux effets cohérents observés dans une superposition d'états rotationnels: la séparation d'énergie entre les niveaux $J = 2$ et $J = 6$ (les plus peuplés dans le cas $\mu_0 + \alpha$, avec respectivement 67% et 19%) est de $36B_0 \approx 53 \text{ cm}^{-1}$. Ceci correspond à la période d'oscillation de 0,63 ps observée sur la figure 2.1.

La diminution de la contribution du moment dipolaire permanent avec l'augmentation de la fréquence apparaît aussi clairement dans les populations rotationnelles. À 2150 cm^{-1} , l'interaction du champ avec μ_0 seul affecte peu la fonction d'onde et nous trouvons à la fin de l'impulsion que 97% de la population demeure dans l'état initial [figure 2.9(a)]. La population due à $\mu_0 + \alpha$, figure 2.9(b), est aussi modifiée par l'augmentation de fréquence, mais dans une moindre mesure. Par contre, pour α seul, figure 2.9(c), la population rotationnelle demeure inchangée par rapport au résultat à 1075 cm^{-1} . Le constat est différent dans le cas à plus haute intensité, figure 2.10, où nous voyons qu'une plus grande quantité de niveaux vibrationnels sont occupés, jusqu'à $J = 12$ quand α est inclus dans l'interaction laser-molécule. Pour μ_0 seul, contrairement aux deux cas précédents, l'état $J = 0$ est peu peuplé, plus de 85% de la population se retrouvant dans l'état $J = 2$. De plus, nous remarquons, pour toutes ces simulations, que nous ne retrouvons que des J pairs, *i. e.* de la même parité que l'état initial. Nous pouvons expliquer cette observation en considérant que les transitions rotationnelles vont s'effectuer ici par absorptions-émissions entre le niveau initial et un niveau virtuel créé par le champ, impliquant un mécanisme à deux photons, donc une règle de sélection $\Delta J = \pm 2$, conservant la parité initiale.

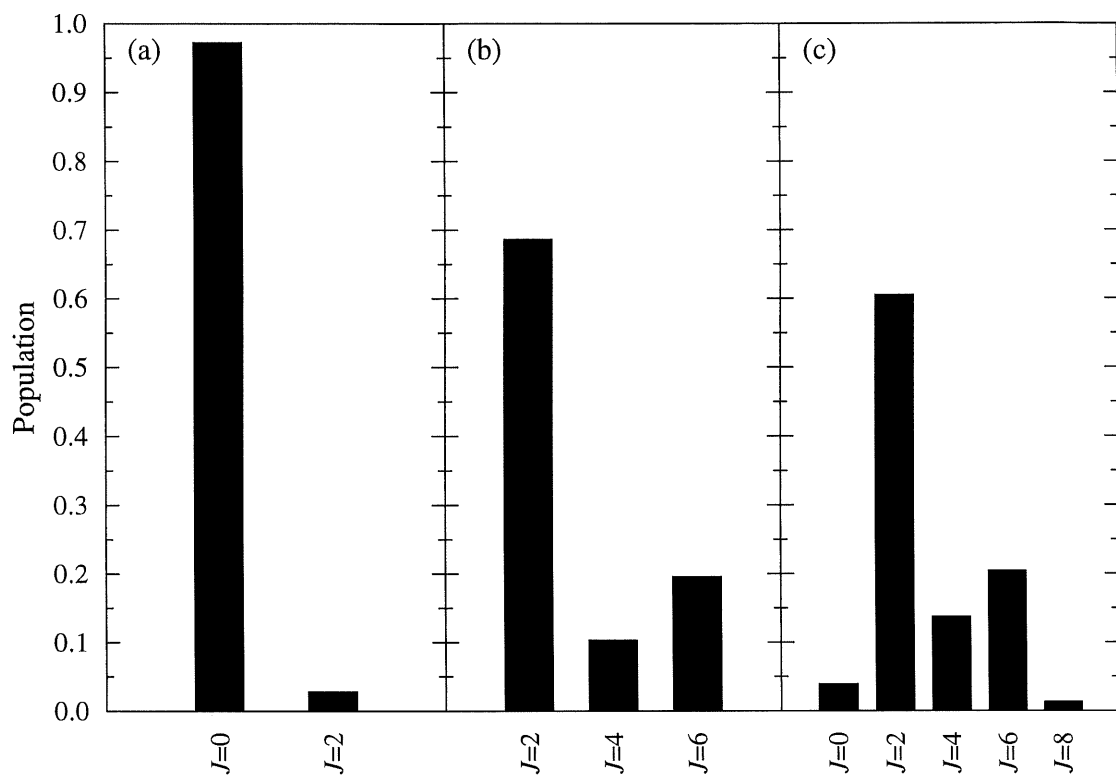


Figure 2.9: Population rotationnelle à la fin de l'impulsion laser ($t > 1,7$ ps) pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 2150$ cm⁻¹, avec dans l'interaction molécule-champ: (a) le moment dipolaire permanent seul; (b) le moment dipolaire permanent et la polarisabilité; (c) la polarisabilité seule. Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

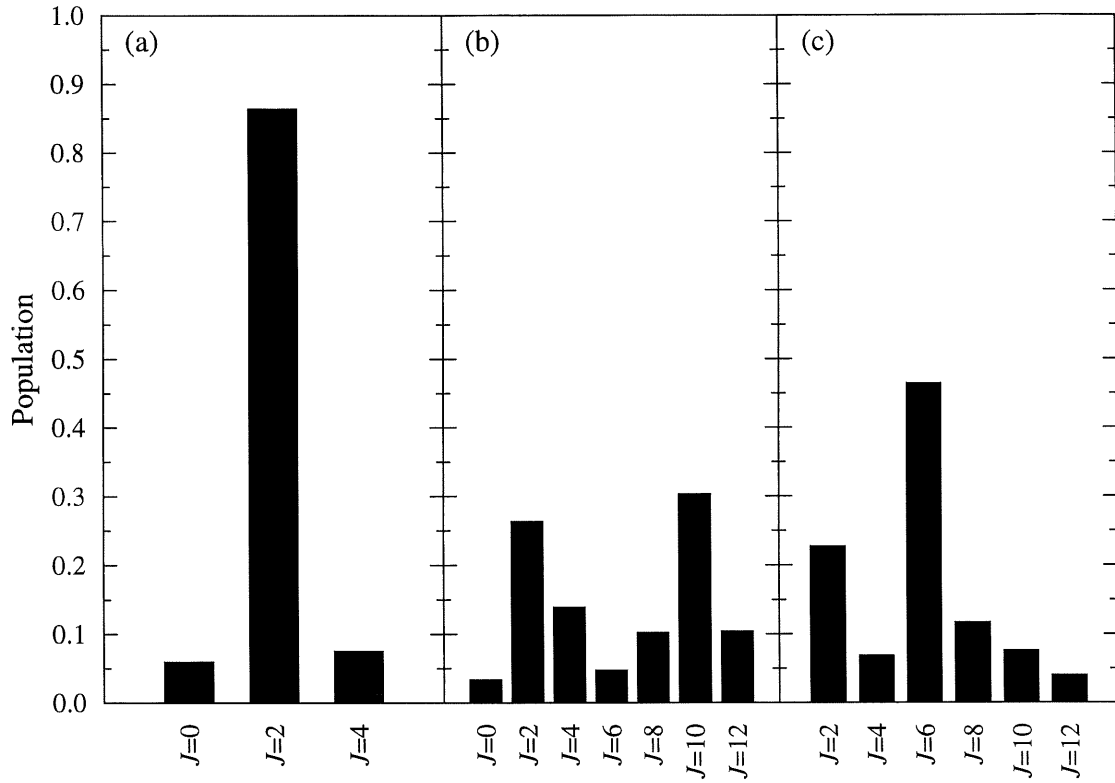


Figure 2.10: Population rotationnelle à la fin de l'impulsion laser ($t > 1,7$ ps) pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 2 \times 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 1075$ cm⁻¹, avec dans l'interaction molécule-champ: (a) le moment dipolaire permanent seul; (b) le moment dipolaire permanent et la polarisabilité; (c) la polarisabilité seule. Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

Il est intéressant de regarder aussi la distribution rotationnelle obtenue pour différentes durées du plateau de l'impulsion. Nous voyons, figure 2.11(a), que pour une impulsion sans plateau, d'une durée de 0,7 ps, nous obtenons déjà jusqu'à $J = 8$, et qu'une augmentation du plateau, figures 2.11(b) et (c), n'affecte pas sensiblement le J maximal atteint. Il semble alors que le mécanisme des transitions rotationnelles joue principalement pendant la montée et la descente de l'impulsion, le plateau ne faisant que changer les phases

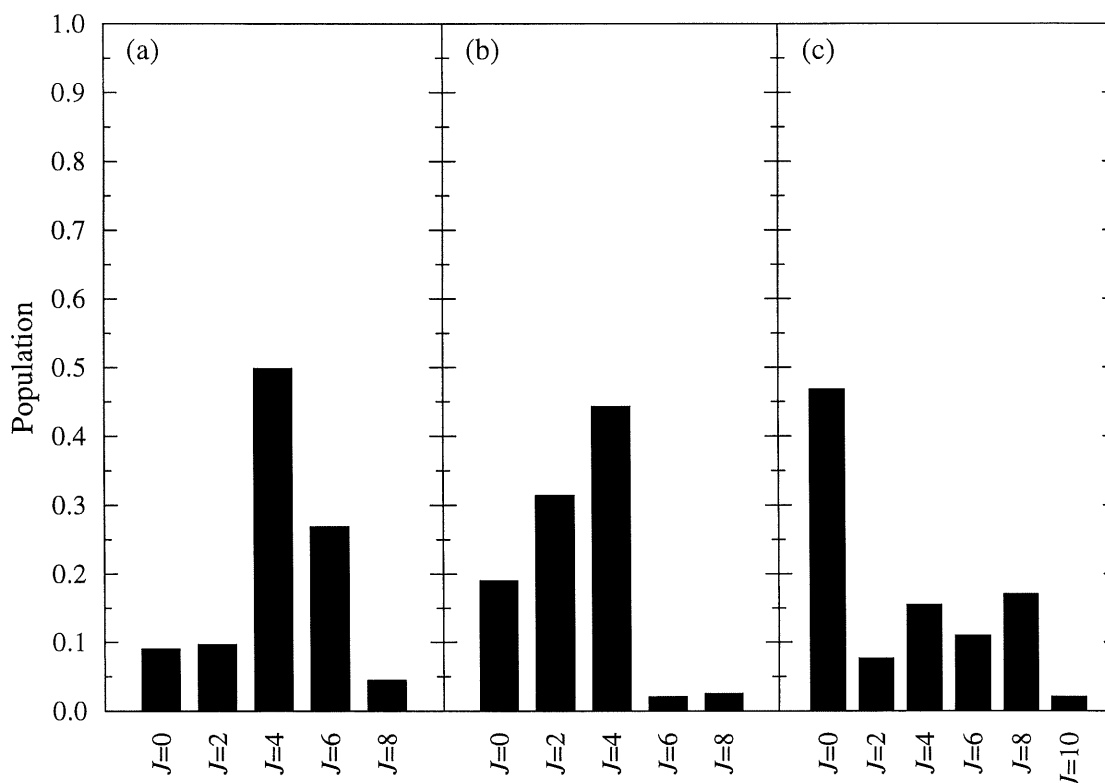


Figure 2.11: Population rotationnelle à la fin de l'impulsion laser pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 1075$ cm⁻¹, avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent et la polarisabilité. (a) Sans plateau (durée totale de l'impulsion: $t_t = 0,7$ ps). (b) Avec plateau de 2,0 ps ($t_t = 2,7$ ps). (c) Avec plateau de 3,0 ps ($t_t = 3,7$ ps). Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

entre les états (habillés par le champ), d'où une répartition différente de la population dans les niveaux rotationnels après extinction du laser, selon la durée du plateau.

Un fait marquant de la distribution angulaire après l'impulsion apparaît si on regarde sur une plus longue durée. Nous voyons pour une impulsions de 1,7 ps à $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$, figure 2.12, que, même à plus long temps, l'alignement est conservé dans une certaine mesure. Nous sommes toujours en présence d'oscillations, mais $\theta_{1/2}$ ne retourne jamais au-dessus de $\pi/4 \text{ rad}$ (ou seulement pour de très courtes durées). Nous ne retrouvons après l'impulsion ni l'état initial isotrope, ni une molécule qui tourne. Bien que l'alignement ne soit pas "parfait", nous avons créé un état quantique animé de battements, c'est-à-dire passant périodiquement d'un état aligné à un état assez isotrope

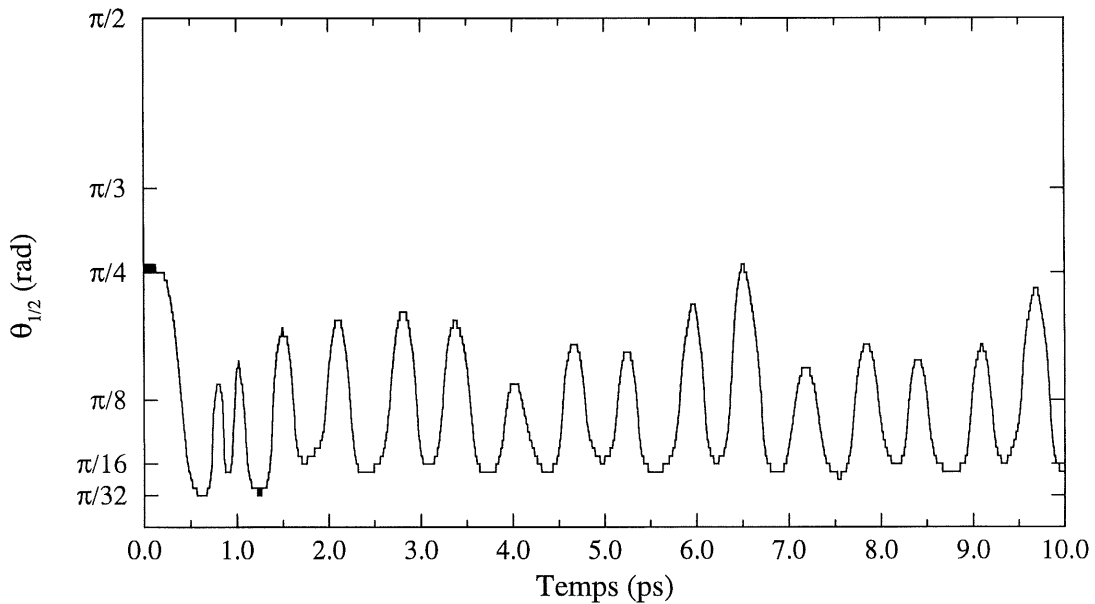


Figure 2.12: $\theta_{1/2}$ pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$, avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent et la polarisabilité. Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

(voir figure 2.13). Par contre, la figure 2.7 montre que lorsque la durée de l'impulsion est différente, pour les mêmes conditions d'intensité et de fréquence, nous observons des cas où la molécule est totalement désalignée une fois le laser éteint. Il semble que certaines combinaisons des paramètres décrivant le laser donnent des valeurs particulières des coefficients $c_J(t)$ qui permettent de conserver l'alignement une fois le laser éteint.

2.3 Résultats pour les vibrateurs CH et CN

Une certaine compréhension de la dynamique d'alignement ayant été acquise grâce au modèle du rotateur rigide, nous allons passer à l'étude de l'effet des vibrations sur cet

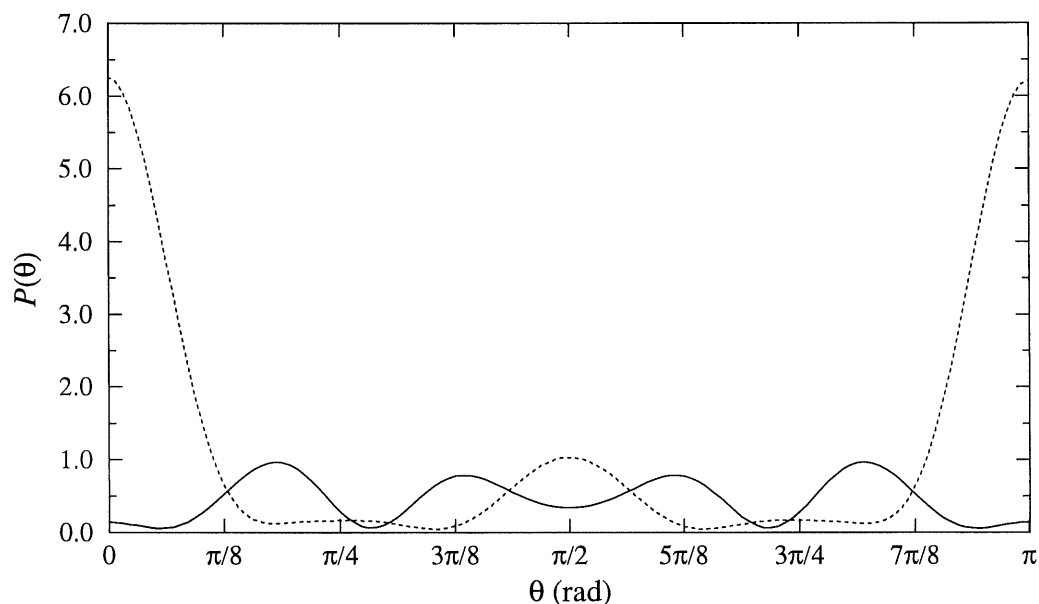


Figure 2.13: Distribution angulaire $\mathcal{P}(\theta)$ pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 1075$ cm⁻¹, à $t = 6,54$ ps (trait plein) et $6,85$ ps (pointillé). (Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7$ ps.)

alignement. Les figures 2.14 et 2.15 présentent les valeurs de $\theta_{1/2}$ obtenues à 1075 cm^{-1} pour les vibrateurs CH et CN, respectivement, que nous pouvons comparer au résultat du rotateur rigide à la figure 2.1. Dans tous les cas, nous obtenons sensiblement la même chose, à la différence près des deux oscillations autour de 2,1 et 2,8 ps (dans le cas où μ_0 et α sont tous les deux considérés) qui, pour le vibrateur CH, remontent au-delà de $\pi/3 \text{ rad}$, alors qu'elles ne dépassent pas $\pi/4 \text{ rad}$ dans les deux autres modèles. Cette différence se remarque aussi sur les populations rotationnelles à la fin de l'impulsion, figures 2.16 et 2.17: les résultats du vibrateur CN et du rotateur rigide sont quasi identiques, alors que le vibrateur CH donne une distribution différente, particulièrement lorsque la polarisabilité est considérée. Ce comportement s'explique par le choix des paramètres décrivant la molécule dans le calcul rotateur rigide, où nous avons pris les valeurs à

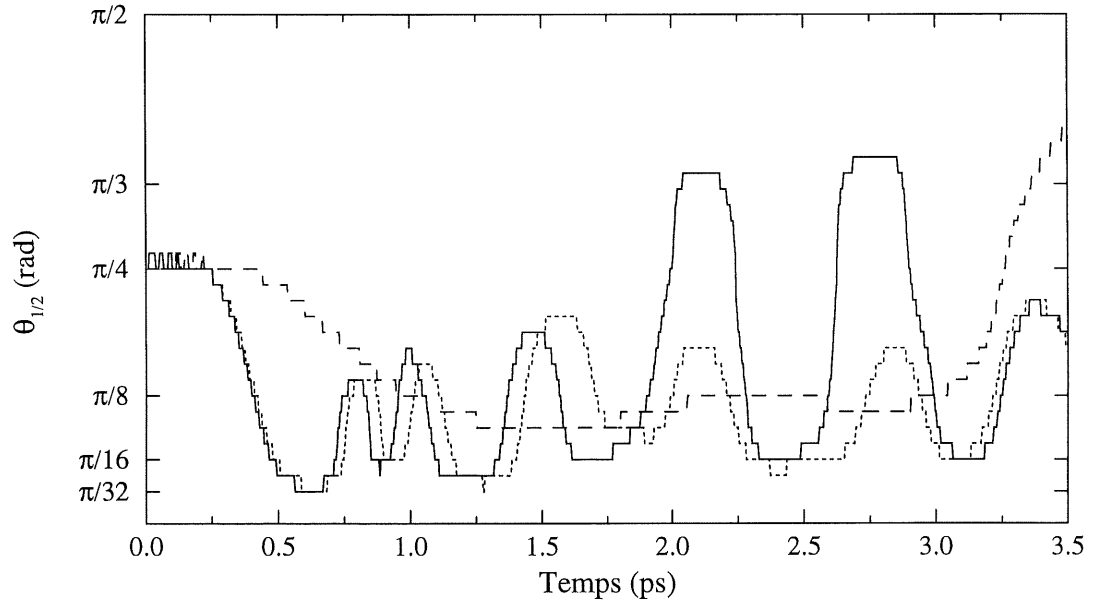


Figure 2.14: $\theta_{1/2}$ pour le vibrateur CH, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$, avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent seul (tirets), la polarisabilité seule (pointillé) ou les deux (trait plein). Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

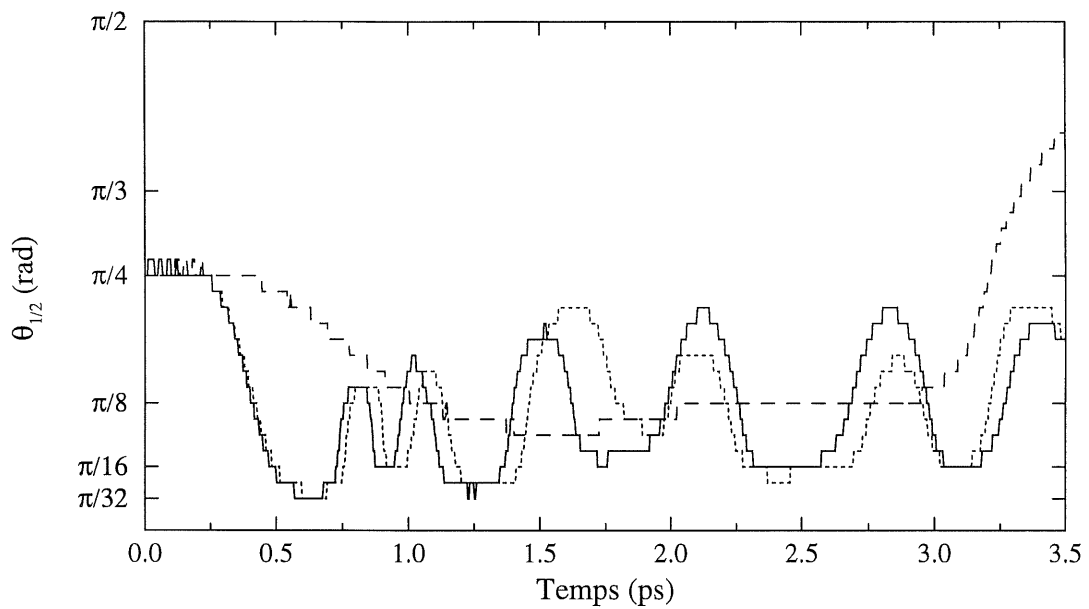


Figure 2.15: $\theta_{1/2}$ pour le vibreur CN, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$, avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent seul (tirets), la polarisabilité seule (pointillé) ou les deux (trait plein). Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

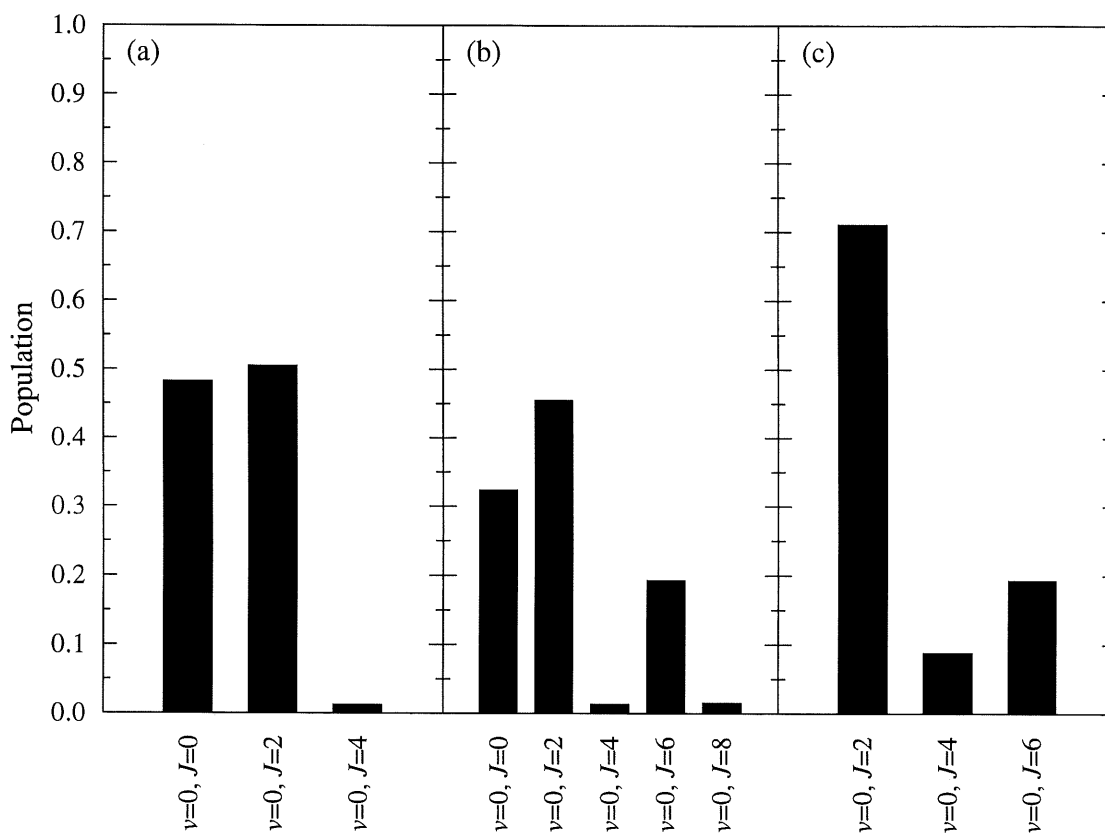


Figure 2.16: Population ro-vibronnelle à la fin de l'impulsion laser ($t > 1,7$ ps) pour le vibreur CH, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 1075$ cm⁻¹, avec dans l'interaction molécule-champ: (a) le moment dipolaire permanent seul; (b) le moment dipolaire permanent et la polarisabilité; (c) la polarisabilité seule. Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

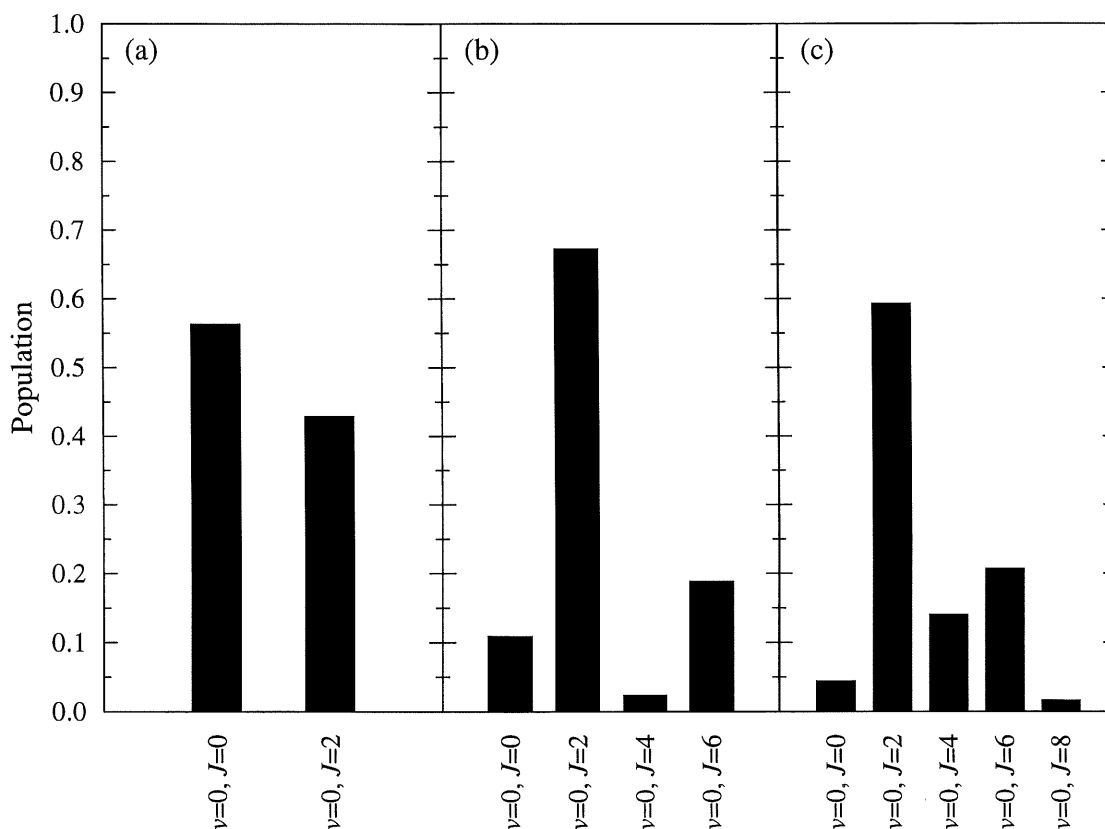


Figure 2.17: Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser ($t > 1,7$ ps) pour le vibreur CN, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 1075$ cm⁻¹, avec dans l'interaction molécule-champ: (a) le moment dipolaire permanent seul; (b) le moment dipolaire permanent et la polarisabilité; (c) la polarisabilité seule. Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

Tableau 2.3: Valeurs moyennes sur l'état vibrationnel fondamental de la constante de rotation, du moment dipolaire et de la polarisabilité, pour les vibreurs CH et CN et la molécule HCN.

	$(B)_{00}$	$(\mu_0)_{00}$	$(\alpha_{ })_{00}$	$(\alpha_{\perp})_{00}$
	(cm ⁻¹)	(a.u.)	(a.u.)	(a.u.)
vibrateur CH	1,462	1,142	22,13	13,35
vibrateur CN	1,451	1,135	21,86	13,33
HCN	1,457	1,141	20,05	8,64

l'équilibre pour HCN. Si nous prenons plutôt la valeur moyenne de ces paramètres dans l'état vibrationnel fondamental, calculée par l'équation (1.43) avec $v' = v = 0$ et donnée au tableau 2.3, nous retrouvons le résultat du vibrateur CH, figures 2.18 et 2.19(a). Dans le cas du vibrateur CN, les valeurs moyennes sont très proches de celles à l'équilibre (voir tableau 1.1), ce qui explique pourquoi le premier calcul du rotateur rigide a donné un résultat similaire à celui obtenu pour le vibrateur CN. Nous pouvons en conclure que la vibration (si elle n'est pas directement excitée) n'affecte pas la dynamique de l'alignement en champ laser, ou inversement que le rotateur rigide est un bon modèle pour représenter l'alignement hors résonance.

La situation est différente lorsque le laser est choisi en résonance avec la vibration. Nous présentons figure 2.20 le cas du vibrateur CH à $\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$. La courbe où seule la polarisabilité est présente dans l'interaction laser-molécule n'est pas affectée par cette condition de résonance, les règles de sélection vibrationnelles demandant une variation du moment dipolaire entre deux niveaux pour qu'il y ait transition (voir référence [73], chapitre 6). Par contre, les deux autres courbes sont sensiblement affectées, principale-

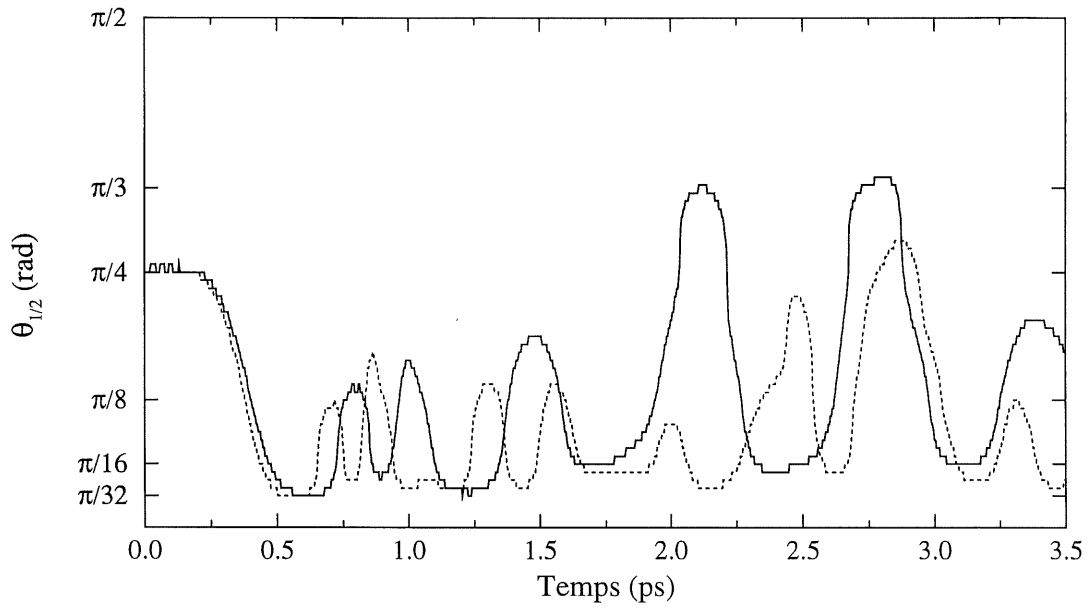


Figure 2.18: $\theta_{1/2}$ pour HCN rotateur rigide, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$, avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent et la polarisabilité, en utilisant comme paramètres moléculaires les valeurs moyennes sur l'état fondamental du vibreur CH (trait plein) ou de HCN (pointillé). Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

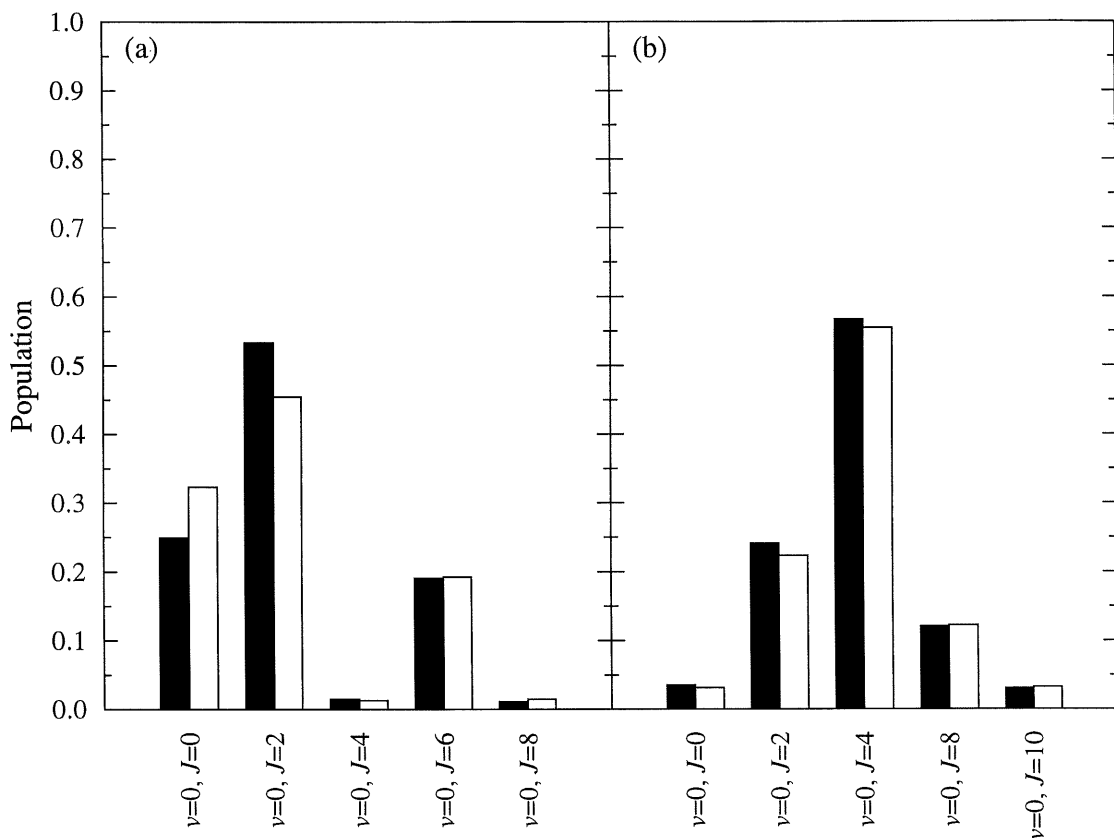


Figure 2.19: Population rotationnelle à la fin de l'impulsion laser ($t > 1,7$ ps) pour HCN rotateur rigide (barres noires), $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 1075$ cm⁻¹, avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent et la polarisabilité, en utilisant comme paramètres moléculaires les valeurs moyennes sur l'état fondamental (a) du vibreur CH ou (b) de HCN. (Les barres blanches reprennent les valeurs des calculs exacts.) Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

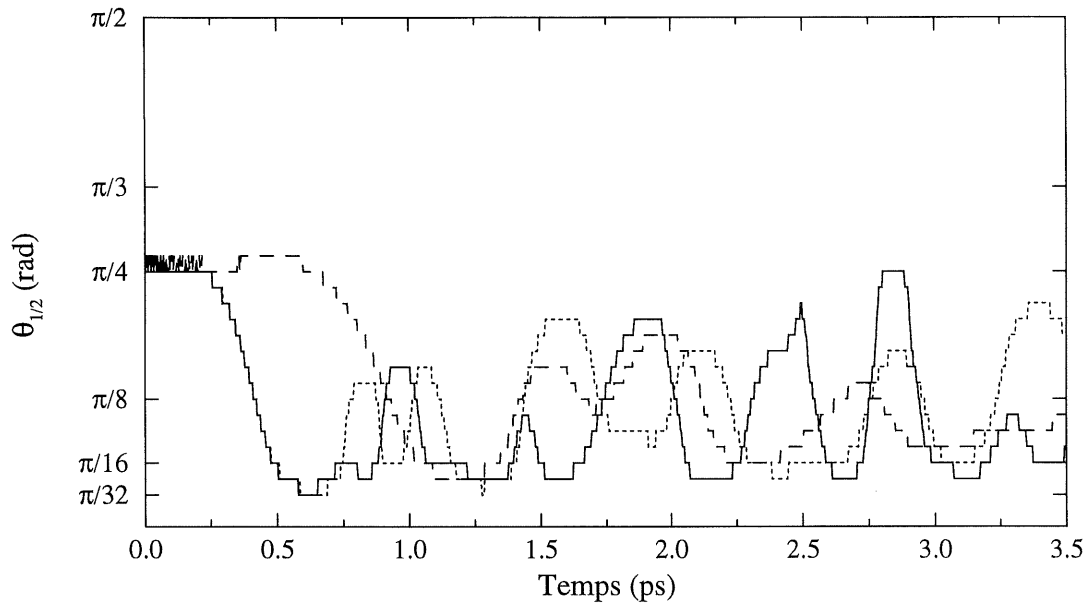


Figure 2.20: $\theta_{1/2}$ pour le vibreur CH, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent seul (tirets), la polarisabilité seule (pointillé) ou les deux (trait plein). Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

ment pour μ_0 seul, où le $\theta_{1/2}$ descend en-deçà de $\pi/16$ rad en environ 1 ps, ce qui n'est pas le cas à la figure 2.14. Quand μ_0 et α sont tous les deux considérés, nous remarquons que la phase initiale de la dynamique demeure inchangée et correspond à celle obtenue avec α seul. Ce n'est qu'à environ $t = 0,7$ ps que la différence apparaît. Nous pourrions imaginer que ce "délai" dans le changement de comportement proviendrait en partie du temps nécessaire pour obtenir une population significative dans le premier niveau vibrationnel excité, tel que nous pouvons le voir à la figure 2.21, bien que le niveau $v = 1$ dépasse le niveau initial à partir de $t = 0,4$ ps sans que cela n'affecte la valeur de $\theta_{1/2}$ à cet instant. Cette dernière figure nous permet aussi de remarquer la présence d'oscillations de Rabi durant l'impulsion entre les niveaux $v = 0$ et 1, et de constater que le niveau

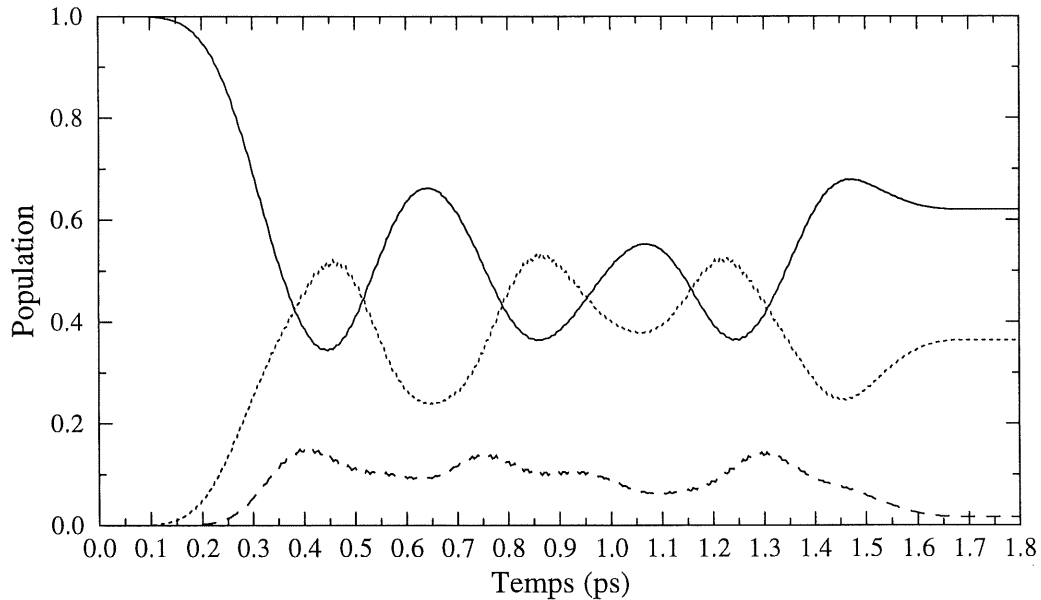


Figure 2.21: Population vibrationnelle des niveaux $v = 0$ (trait plein), $v = 1$ (pointillé) et $v = 2$ (tirets) pour le vibreur CH, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 3211,3$ cm⁻¹ (en résonance), avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent et la polarisabilité. Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7$ ps.

$v = 2$ est bien peuplé durant l'impulsion, même s'il ne s'y retrouve à la fin de l'impulsion que moins de 2% de la population totale.

Nous avons ici un cas où l'approximation consistant à négliger le terme $\mu_0 \mathcal{E}(t)$ en raison de sa moyenne nulle sur un cycle optique, mentionnée à la section 1.2.1, n'est pas valide. Nous retrouvons, après l'impulsion, une population rotationnelle qui est elle aussi fort différente (figure 2.22), puisque le laser a peuplé des états vibrationnels excités. Le mécanisme de l'excitation rotationnelle est différent de celui pour une fréquence non résonante, puisque les transitions prennent maintenant appui sur un niveau vibrationnel réel, et non plus un niveau virtuel comme c'est le cas pour un laser hors résonance. Nous retrouvons d'ailleurs une partie de la population rotationnelle dans des niveaux J impairs, les transitions vibrationnelles impliquant un seul photon d'où la règle de sélection $\Delta J = \pm 1$ entre deux niveaux v successifs, bien qu'une seule parité de J est présente dans un niveau vibrationnel donné. (Nous n'avons pas repris, à la figure 2.22, la distribution obtenue avec α seul, celle-ci étant identique au cas hors résonance.)

Les mêmes observations peuvent s'appliquer aux résultats du $\theta_{1/2}$ pour le vibreur CN en résonance, figure 2.23, bien que les courbes soient quantitativement différentes de celles obtenues pour le vibreur CH. La dissemblance dans la distribution ro-vibrationnelle est par contre marquante. Alors qu'avec le vibreur CH le niveau $v = 2$ est à peine peuplé, nous obtenons pour le vibreur CN, figure 2.24, une excitation jusqu'à $v = 5$. Nous pouvons comprendre facilement ce résultat en regardant les écarts successifs des niveaux vibrationnels pour ces deux vibrateurs, tableau 2.4. Le vibreur CN présente une plus grande harmonicité, ce qui fait que le laser reste résonant entre niveaux consécutifs jusqu'à de plus grandes valeurs de v . Les transitions vibrationnelles semblent entraîner aussi la rotation vers des valeurs de J plus élevées: pour le vibreur CN en résonance, la population du niveau $v = 5$ est dans l'état $J = 11$, alors que dans le cas hors résonance le

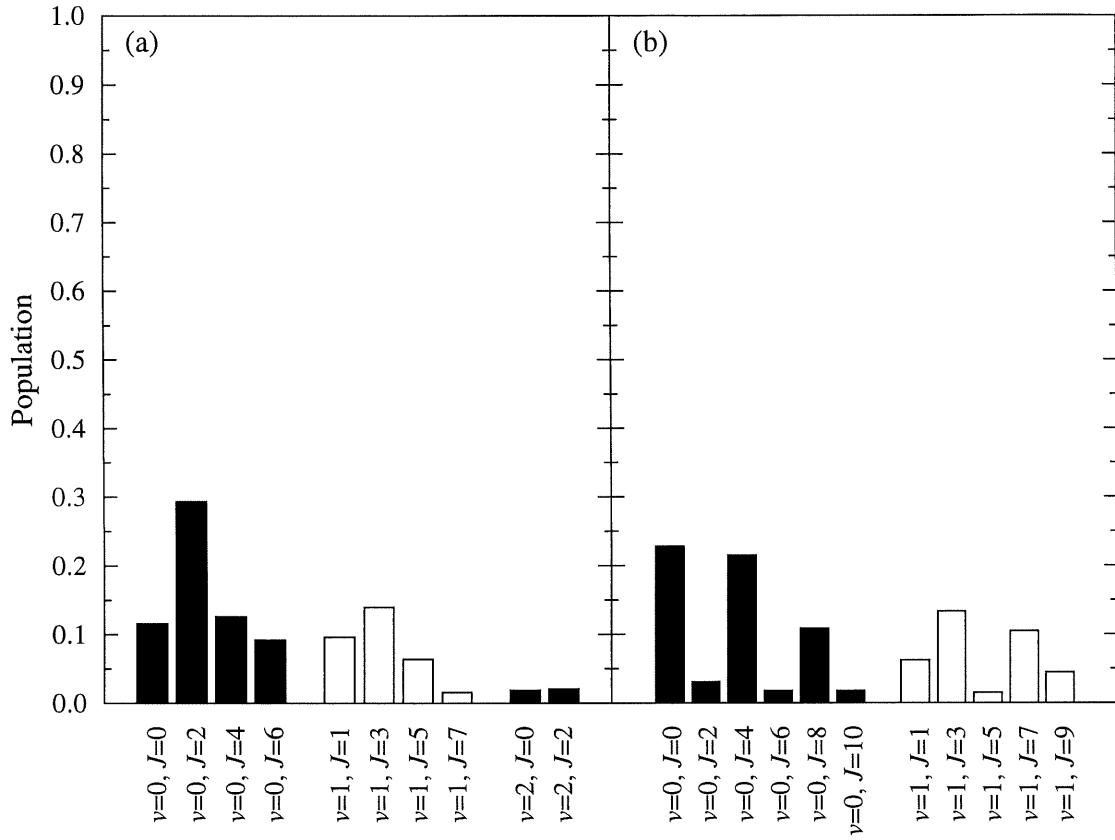


Figure 2.22: Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser ($t > 1,7$ ps) pour le vibreur CH, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 3211,3$ cm⁻¹ (en résonance), avec dans l'interaction molécule-champ: (a) le moment dipolaire permanent seul; (b) le moment dipolaire permanent et la polarisabilité. Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

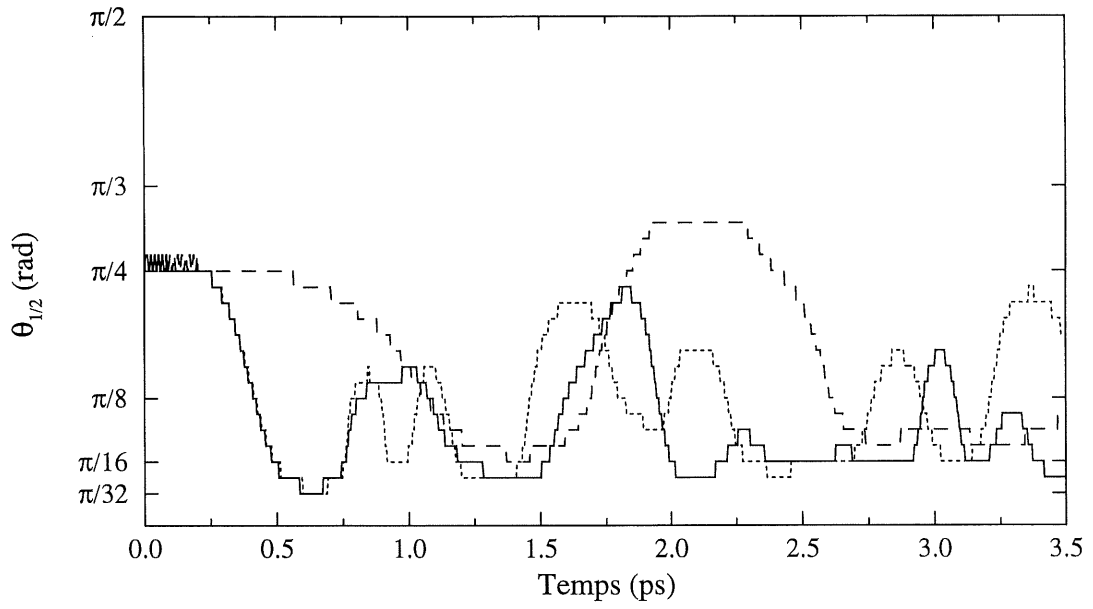


Figure 2.23: $\theta_{1/2}$ pour le vibreur CN, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 2323,7$ cm⁻¹ (en résonance), avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent seul (tirets), la polarisabilité seule (pointillé) ou les deux (trait plein). Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7$ ps.

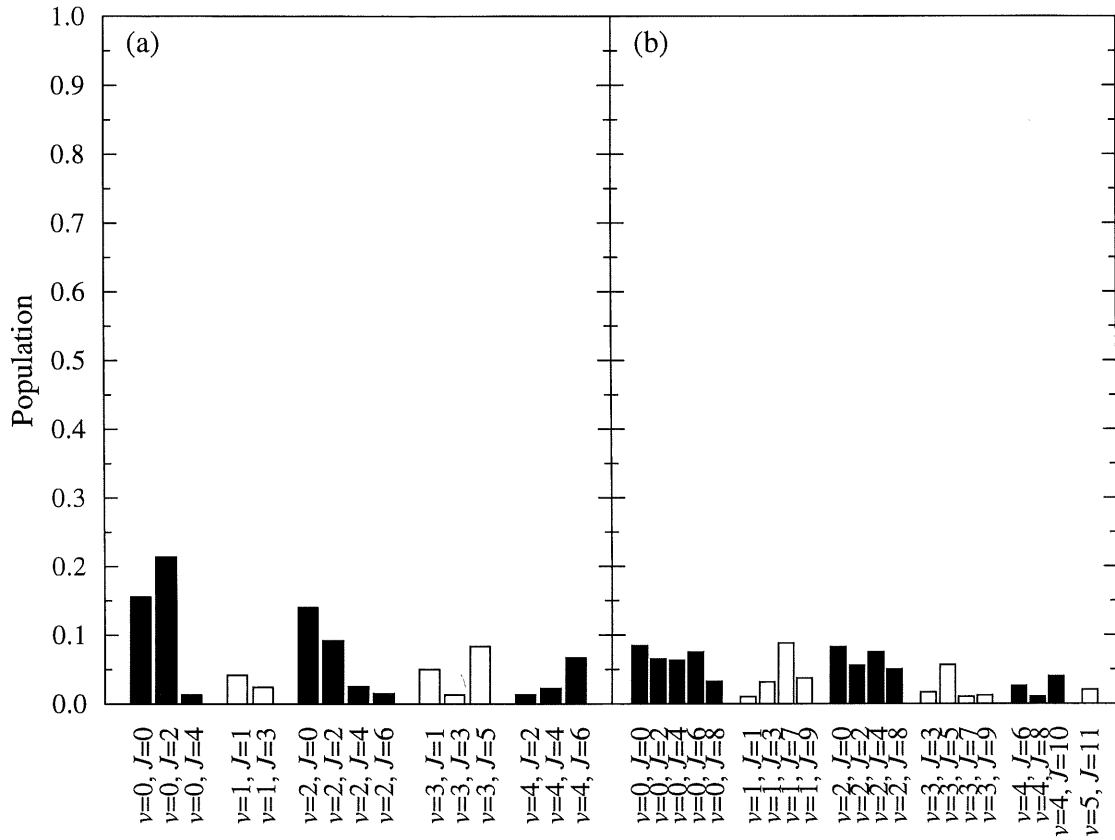


Figure 2.24: Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser ($t > 1,7$ ps) pour le vibreur CN, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 2323,7$ cm⁻¹ (en résonance), avec dans l'interaction molécule-champ: (a) le moment dipolaire permanent seul; (b) le moment dipolaire permanent et la polarisabilité. Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

Tableau 2.4: Énergie des états propres vibrationnels des vibreurs CH et CN.

v	vibreur CH		vibreur CN	
	$E_v - E_0$	ΔE	$E_v - E_0$	ΔE
	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)
0	0,0		0,0	
		3211,3		2323,7
1	3211,3		2323,7	
		3109,0		2308,2
2	6320,3		4631,9	
		3005,7		2292,6
3	9326,0		6924,5	
		2898,5		2277,0
4	12224,5		9201,5	
		2789,6		2261,0
5	15014,1		11462,5	

niveau $J = 8$ est à peine atteint. Cependant, comme nous l'avons noté pour le rotateur rigide, le fait de prolonger la durée du plateau n'augmente pas la valeur du J maximal atteint (figure 2.25), et nous observons même qu'aucun niveau rotationnel avec $v = 5$ n'apparaît, probablement parce que la coupure du champ correspond ici à un minimum dans l'oscillation de Rabi décrivant la population de ce niveau vibrationnel. Par contre,

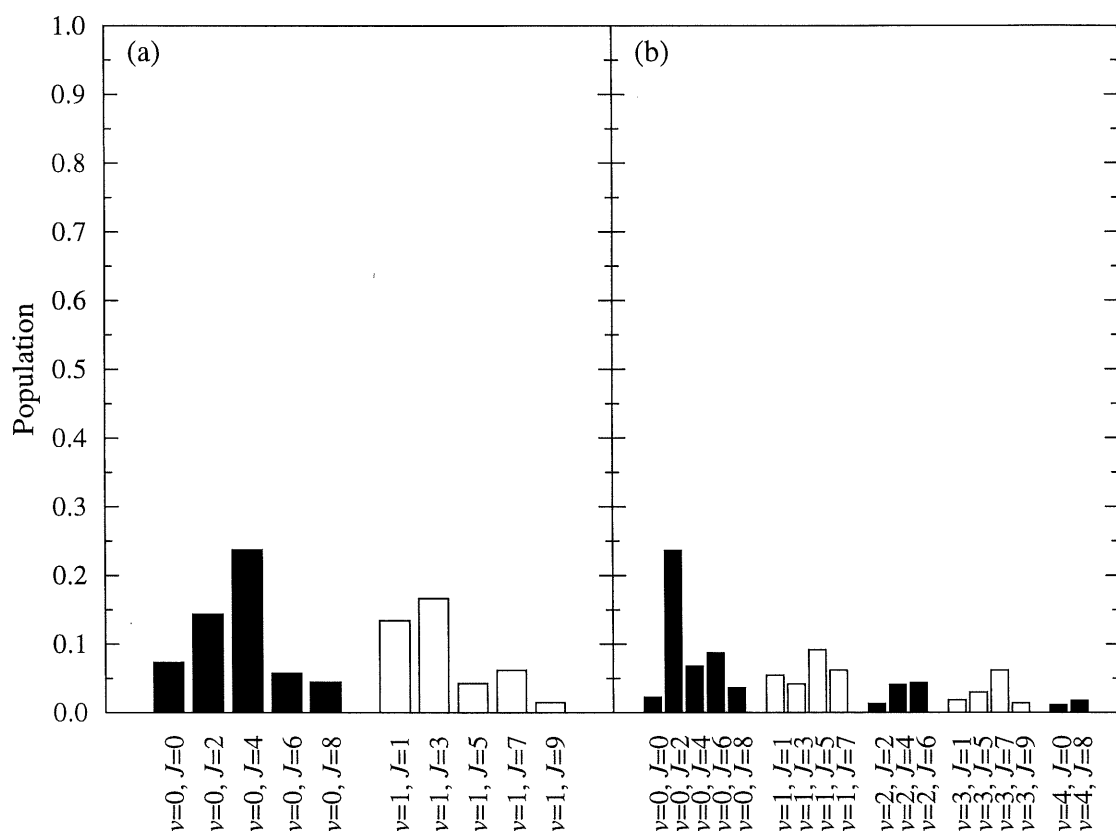


Figure 2.25: Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser ($t > 2,7$ ps), $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent et la polarisabilité. (a) Vibreur CH, $\hbar\omega = 3211,3$ cm⁻¹ (en résonance). (b) Vibreur CN, $\hbar\omega = 2323,7$ cm⁻¹ (en résonance). Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

la lecture du $\theta_{1/2}$ pour ce cas en résonance avec un plateau de 2 ps, figure 2.26, montre qu'un meilleur alignement est conservé durant toute l'impulsion: par comparaison à ce que nous avons vu pour le rotateur rigide, les oscillations sont ici de plus faible amplitude. Ces observations nous montrent que l'alignement pourrait être amélioré par l'utilisation d'un laser résonant avec les vibrations.

Nous remarquons, aux figures 2.20 et 2.23, une oscillation du $\theta_{1/2}$, pendant et après l'impulsion, analogue à celle observée dans les cas hors résonance. Il est intéressant de voir, figure 2.27, que nous avons pour le vibreur CH en résonance un comportement à long terme semblable à celui obtenu pour le rotateur rigide (figure 2.12): en l'absence du

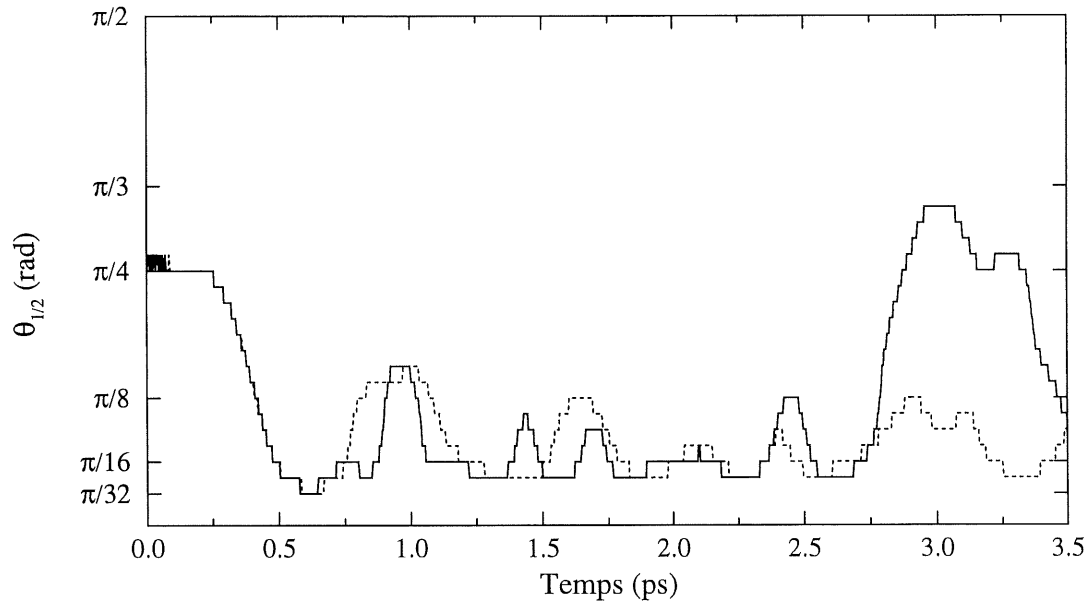


Figure 2.26: $\theta_{1/2}$ pour les vibreurs CH à $\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (trait plein) et CN à $\hbar\omega = 2323,7 \text{ cm}^{-1}$ (pointillé), en résonance, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent et la polarisabilité. Durée totale de l'impulsion: $t_t = 2,7 \text{ ps}$.

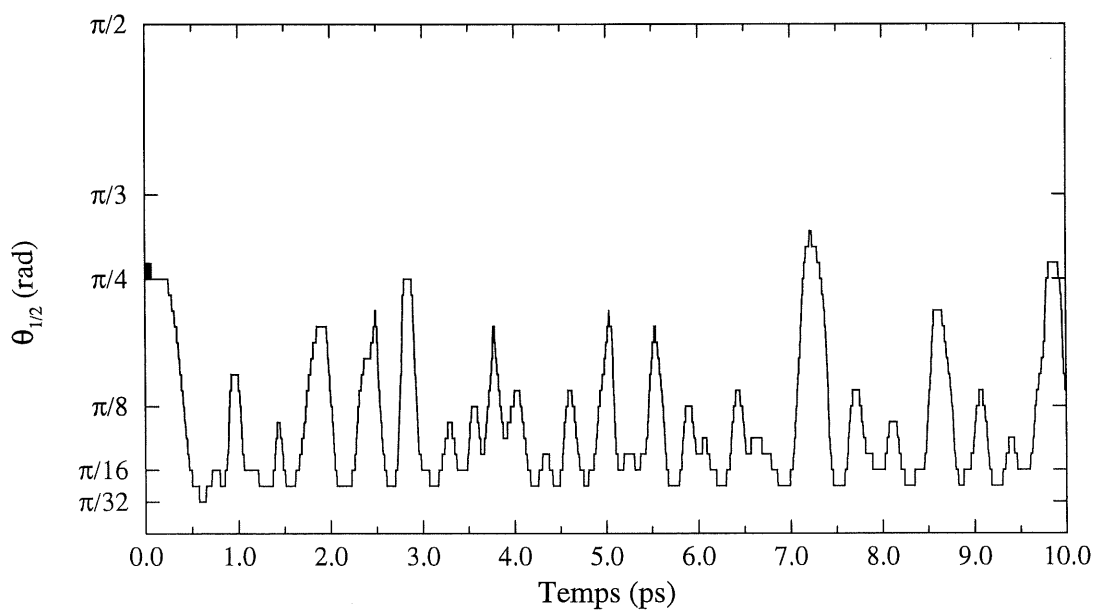


Figure 2.27: $\theta_{1/2}$ pour le vibreur CH, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent et la polarisabilité. Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

champ, l'alignement est quand même en partie conservé (bien qu'ici on observe à certains temps $\theta_{1/2} > \pi/4$ rad).

2.4 Résultats pour HCN

Nous allons maintenant voir comment cet effet vibrationnel se traduit dans un modèle où les deux vibrations sont présentes en même temps. Commençons par reprendre le cas hors résonance, figure 2.28, qui donne un résultat semblable à ceux du rotateur rigide et des deux vibreurs. Notons qu'en raison de la lourdeur des calculs de propagation de paquet d'ondes nécessaires pour ce modèle à 2 degrés de liberté vibrationnels, ceux-ci

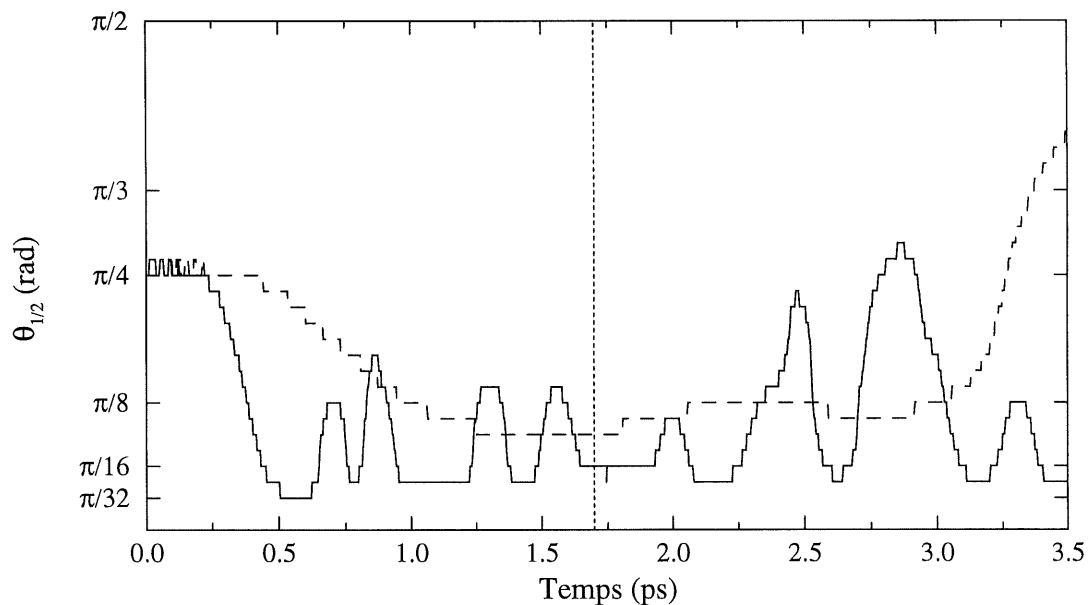


Figure 2.28: $\theta_{1/2}$ pour HCN, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 1075$ cm⁻¹, avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent seul (tirets), le moment dipolaire permanent et la polarisabilité (trait plein). Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7$ ps.

n'ont été effectués que pour la durée de l'interaction avec le laser (1,7 ps), et qu'ensuite le résultat a été obtenu par l'évolution temporelle d'états rotationnels libres, telle que décrite par l'équation (1.44). Pour illustrer ce fait, nous tracerons sur les figures de $\theta_{1/2}$ une ligne verticale pour indiquer le changement de méthode de calcul. Aussi, le calcul n'a pas été fait avec α pris seul dans le couplage laser-molécule, puisque, comme nous l'avons vu à la section précédente, cette approximation n'est pas valable quand la vibration est concernée.

La distribution rotationnelle pour le moment dipolaire pris seul, présentée à la figure 2.29(a), est pareille à celle obtenue pour le vibreur CH [figure 2.16(a)]. Par contre, quand μ_0 et α sont tous les deux considérés [figure 2.29(b)], le résultat est différent de ceux obtenus avec les autres modèles. Le raisonnement utilisé pour expliquer les différences entre le rotateur rigide et le vibreur CH hors résonance s'applique ici: nous voyons, figures 2.18 et 2.19(b), qu'un rotateur rigide utilisant la valeur moyenne sur $v = 0$ des paramètres moléculaires produit le même résultat que le modèle HCN.

Pour ce qui est de l'excitation résonante, nous pouvons ici considérer deux possibilités, selon que nous excitons le mode propre d'élongation correspondant aux liaisons CH ou CN. Nous commençons par ce dernier, puisqu'il représente la première transition (*i. e.* la plus basse en énergie) du modèle HCN. Le résultat obtenu est assez étonnant, puisque nous trouvons à la figure 2.30 un $\theta_{1/2}$ à peu près identique à celui obtenu hors résonance, la différence principale, dans le cas de μ_0 seul, pouvant par ailleurs s'expliquer simplement par l'augmentation de la fréquence employée, comme nous l'avons vu pour le rotateur rigide. La distribution ro-vibrationnelle (figure 2.31) montre elle aussi une différence d'avec les résultats *en résonance* précédents, puisque l'excitation vibrationnelle est très faible, alors que le modèle du vibreur CN montre au contraire une population jusqu'à des v élevés (figure 2.24). Cette absence de transition est due à la trop faible variation du

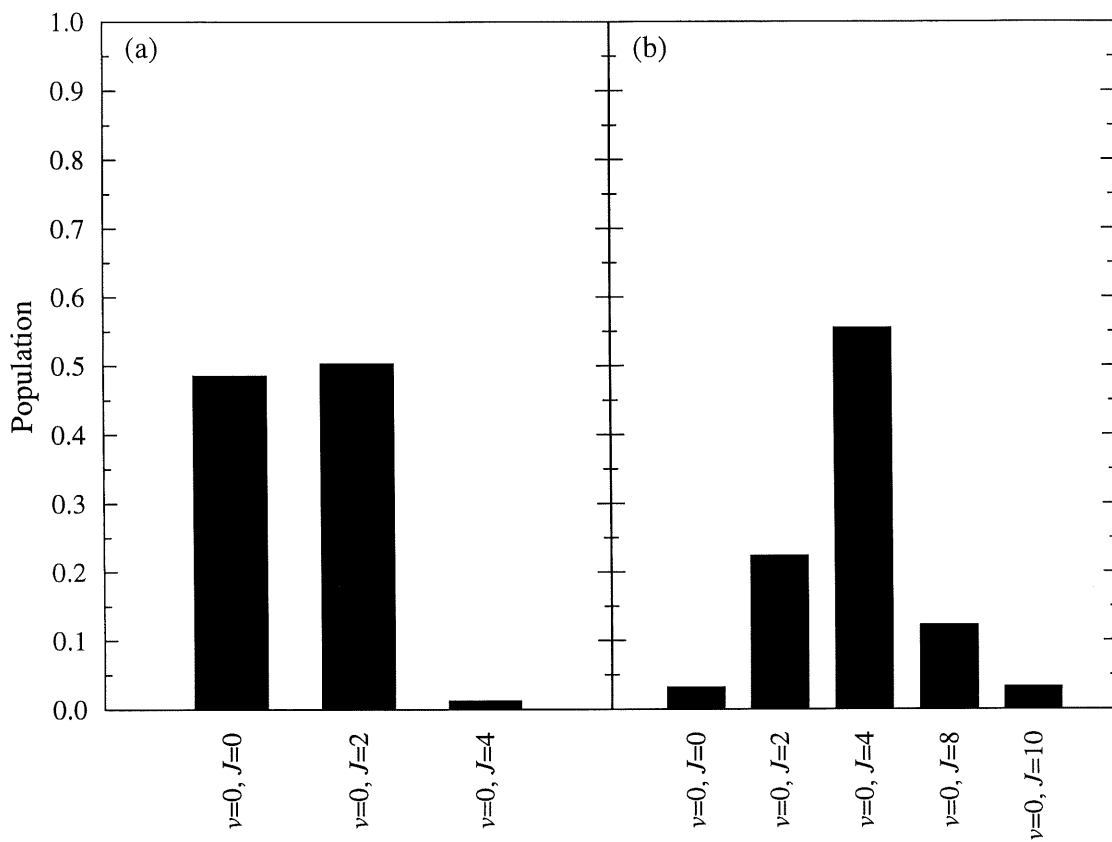


Figure 2.29: Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser ($t > 1,7$ ps) pour HCN, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 1075$ cm⁻¹, avec dans l'interaction molécule-champ: (a) le moment dipolaire permanent seul; (b) le moment dipolaire permanent et la polarisabilité. Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

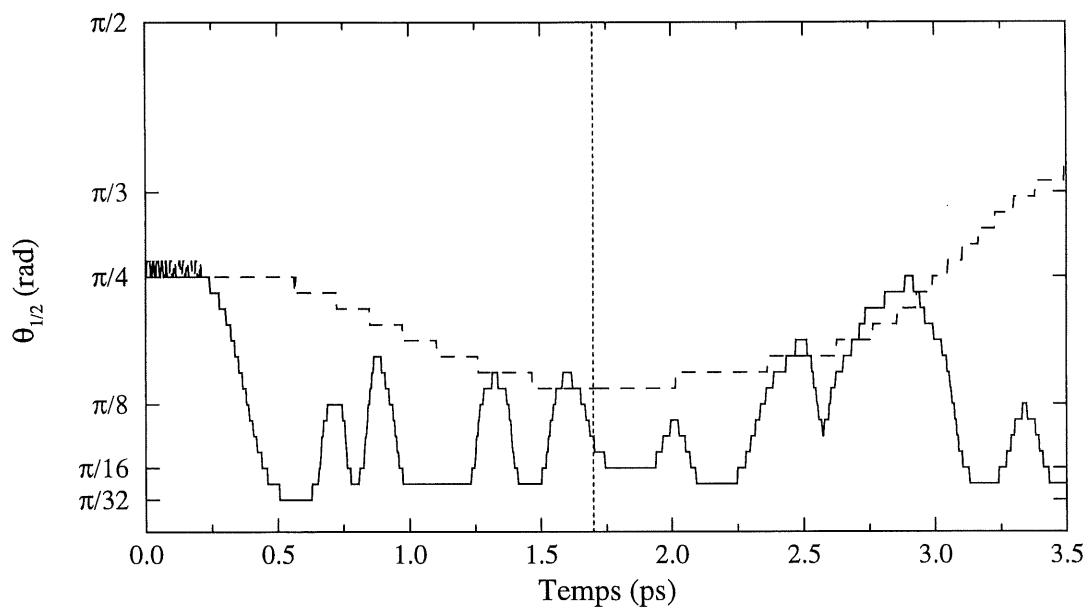


Figure 2.30: $\theta_{1/2}$ pour HCN, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 2095,4 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 1$), avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent seul (tirets), la polarisabilité seule (pointillé) ou les deux (trait plein). Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

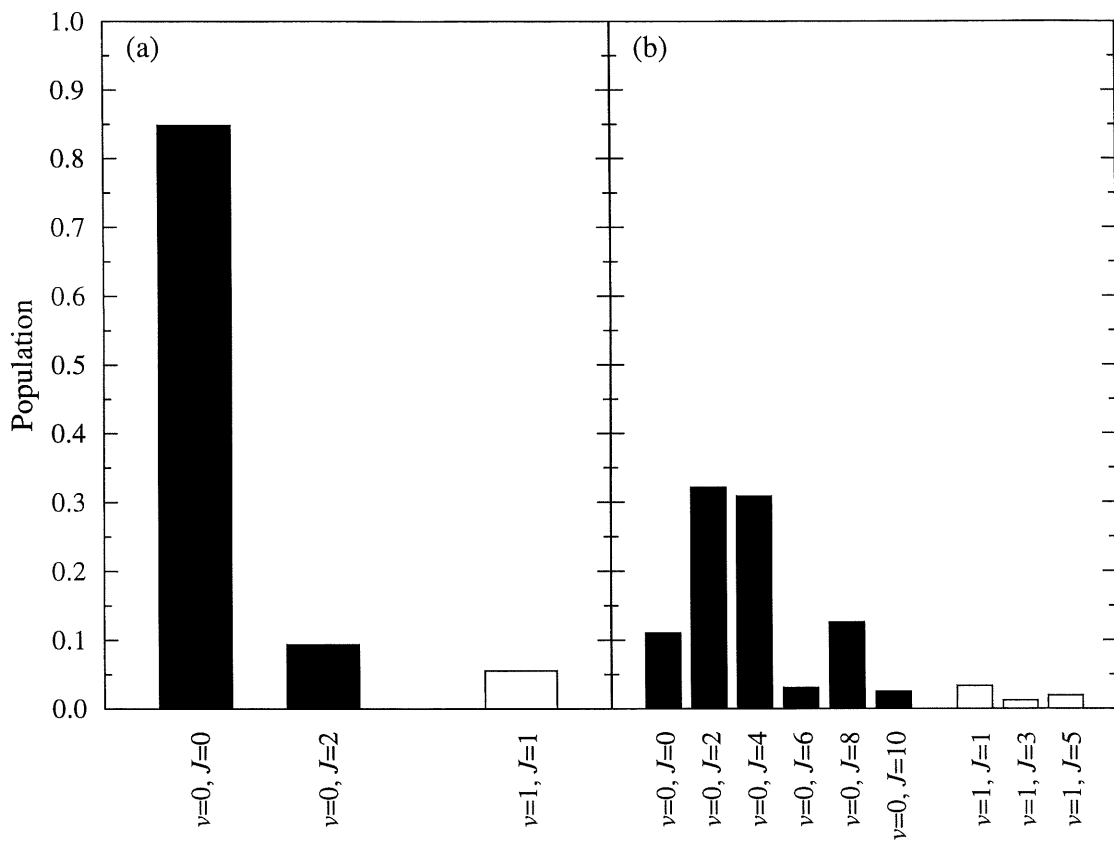


Figure 2.31: Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser ($t > 1,7$ ps) pour HCN, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 2095,4$ cm⁻¹ (résonance $0 \rightarrow 1$), avec dans l'interaction molécule-champ: (a) le moment dipolaire permanent seul; (b) le moment dipolaire permanent et la polarisabilité. Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

moment dipolaire d'un niveau vibrationnel à l'autre, tel que mentionné par Herzberg à propos du spectre infrarouge de HCN (référence [56], p. 279). Nous trouvons pour notre modèle $(\mu_0)_{10} \approx -9,006 \times 10^{-4}$ a.u. et $(\mu_0)_{20} \approx 2,646 \times 10^{-2}$ a.u. [voir équation (1.43)] montrant bien que le moment dipolaire change peu entre les niveaux $v = 0$ et $v = 1$, alors que la différence est plus importante entre $v = 0$ et $v = 2$. Nous pouvons vérifier cette hypothèse en procédant de la manière suivante: considérant un développement du premier ordre de la matrice de transition du moment dipolaire, *i. e.*

$$\begin{aligned} \langle \Phi_1(\mathbf{R}) | \mu_0(\mathbf{R}) | \Phi_0(\mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{R}} &\simeq \left. \frac{\partial \mu_0}{\partial R} \right|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_{\text{eq}}} \langle \Phi_1(\mathbf{R}) | R - R_{\text{eq}} | \Phi_0(\mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{R}} \\ &+ \left. \frac{\partial \mu_0}{\partial r} \right|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_{\text{eq}}} \langle \Phi_1(\mathbf{R}) | r - r_{\text{eq}} | \Phi_0(\mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{R}} \quad (2.26) \end{aligned}$$

nous voyons, d'après le tableau 1.1, que les dérivées de μ_0 sont égales en grandeur mais opposées en signe, ce qui entraîne une annulation du membre de droite. En faisant une simulation à $\hbar\omega = 2095,4 \text{ cm}^{-1}$ en figeant la dépendance en R de μ_0 , ce qui équivaut à fixer $\partial\mu_0/\partial R = 0$, nous ne trouvons alors, à la fin de l'impulsion, plus que 50% de la population dans l'état $v = 0$.

Ce problème ne se pose pas pour la transition $0 \rightarrow 2$ et nous trouvons alors, figure 2.32, un résultat assez semblable à celui du vibreur CH. De même, la population ro-vibrationnelle (figure 2.33) montre bien la présence d'une excitation vibrationnelle.

En résumé, nous constatons que le vibreur CH est une bonne représentation du mode vibrationnel normal ν_3 de HCN, alors que le vibreur CN ne constitue pas une bonne description de mode ν_1 . Cependant, comme ce dernier mode n'apparaît pas en infrarouge, l'élaboration d'un modèle pour la seule liaison CN ne s'avère pas indispensable. De plus, bien que le rotateur rigide présente une image restreinte de la molécule, il s'avère un bon modèle hors résonance vibrationnelle, particulièrement lorsque les paramètres utilisés sont obtenus à l'aide de la moyenne sur l'état fondamental de la molécule.

Nous trouvons aussi que l'approximation consistant à négliger le moment dipolaire permanent est en partie valide dans le cas hors résonance. Des différences sont observées selon que α soit considéré seul ou conjointement avec μ_0 , mais celles-ci sont plutôt d'une nature quantitative que qualitative et tendent à s'estomper lorsque la fréquence est augmentée. Par contre, cette approximation n'est plus valable lorsque le laser est résonant

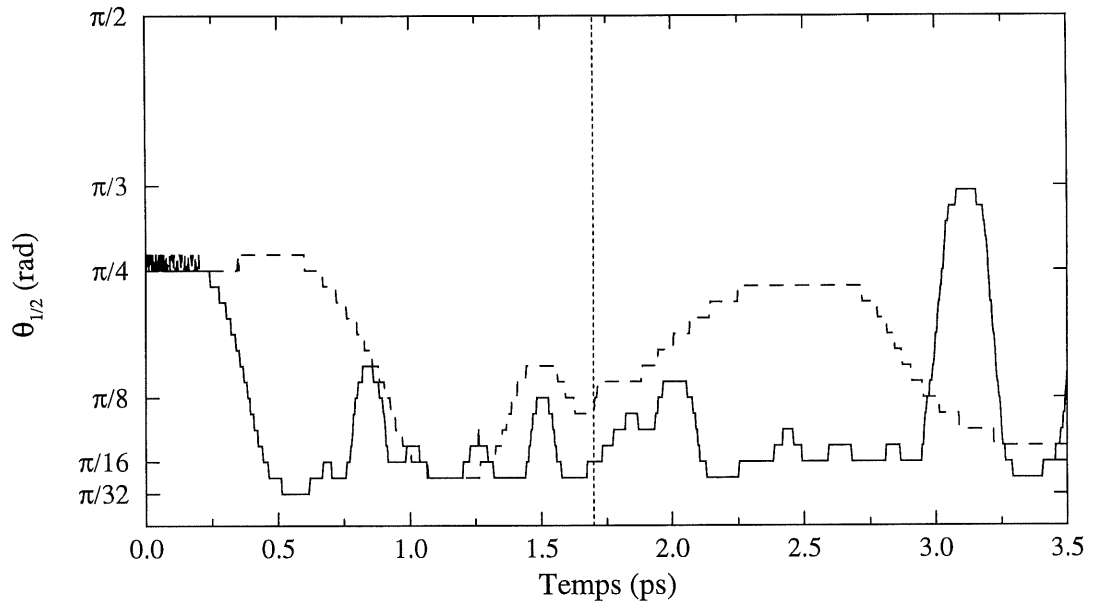


Figure 2.32: $\theta_{1/2}$ pour HCN, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 3352,8$ cm⁻¹ (résonance $0 \rightarrow 2$), avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent seul (tirets), la polarisabilité seule (pointillé) ou les deux (trait plein). Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7$ ps.

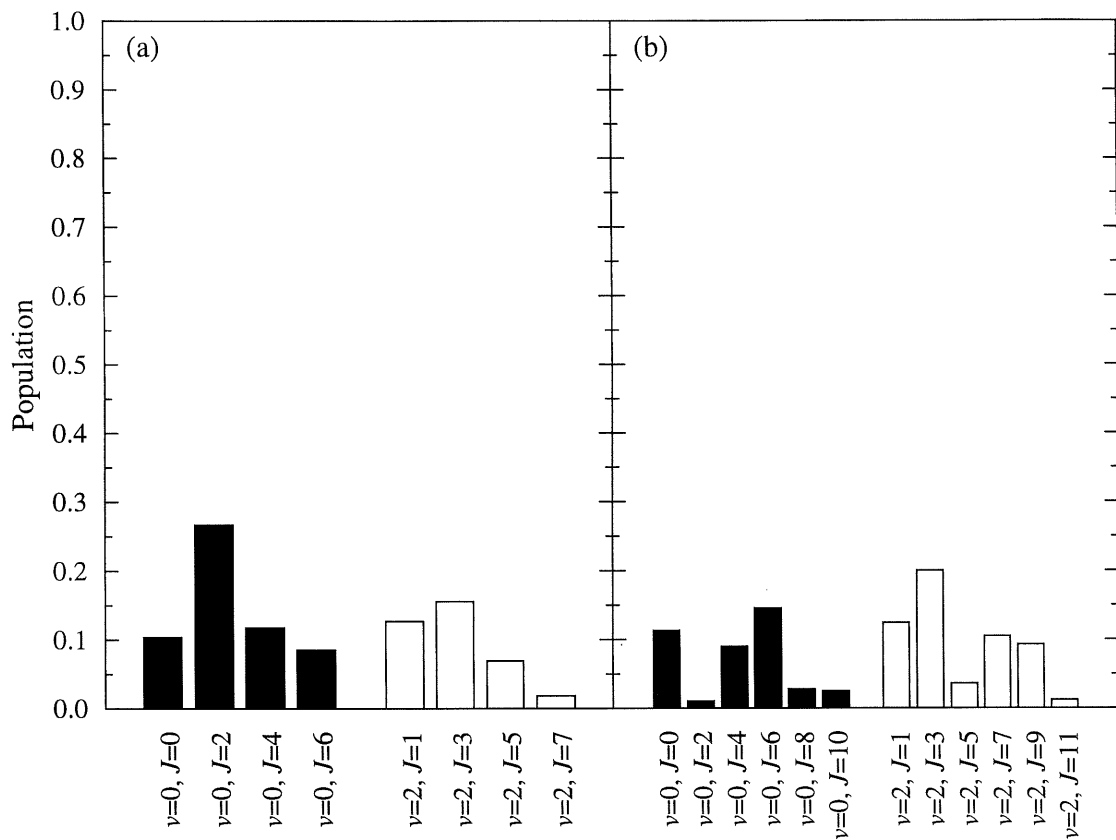


Figure 2.33: Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser ($t > 1,7$ ps) pour HCN, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 3352,8$ cm⁻¹ (résonance $0 \rightarrow 2$), avec dans l'interaction molécule-champ: (a) le moment dipolaire permanent seul; (b) le moment dipolaire permanent et la polarisabilité. Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

avec les vibrations, puisque les transitions sont alors possibles *via* le moment dipolaire permanent.

En conclusion, dans tous les cas étudiés, nous observons un alignement de la molécule par le champ laser. Celui-ci est d'autant plus rapide que l'intensité est élevée. Par contre, cet alignement n'est pas entièrement conservé pendant toute la durée de l'impulsion, encore moins une fois le laser éteint, bien que nous obtenions parfois un état quantique qui évolue périodiquement d'une configuration alignée à une distribution plus isotrope. Nous avons trouvé que l'utilisation d'un laser résonant avec les transitions vibrationnelles permet de conserver assez bien cet alignement pendant toute la durée de l'impulsion.

CHAPITRE 3

ORIENTATION

Nous avons vu, au chapitre précédent, les règles sur la parité des J qui s'appliquent lorsque le laser est *hors* ou *en résonance* avec la vibration. Dans le premier cas, seuls des J de la même parité que celle de l'état initial sont observés, les transitions se faisant par absorptions–émissions entre l'état vibrationnel initial et un état virtuel (*via* $\mu_0^2 \mathcal{E}^2$ ou $\alpha \mathcal{E}^2$). Ces transitions impliquent deux photons, d'où la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 2$. Dans le cas résonant, des transitions directes $\Delta v = \pm 1$ apparaissent, provenant de l'absorption d'un photon *via* $\mu_0 \mathcal{E}$, impliquant la règle de sélection $\Delta J = \pm 1$. L'état final obtenu après l'extinction du laser peut s'écrire, équation (1.37), comme une superposition d'états propres vibrationnels et rotationnels, et nous trouvons pour la distribution angulaire $\mathcal{P}(\theta; t)$ [voir équation (1.44)]:

$$\mathcal{P}(\theta; t) = \sum_v \sum_{J, J'} c_{v, J}^*(t) c_{v, J'}(t) \tilde{Y}_{J, M}(\theta) \tilde{Y}_{J', M}(\theta) \quad (3.1)$$

Les règles de sélection impliquent que, pour un niveau v donné, les sommes sur J et J' ne font intervenir que des fonctions $\tilde{Y}_{J, M}(\theta)$ de même parité. Le produit $\tilde{Y}_{J, M}(\theta) \tilde{Y}_{J', M}(\theta)$ est alors toujours pair et il s'ensuit qu'aucune interférence entre des fonctions de parités différentes ne peut apparaître. Les distributions sont alors symétriques en θ par rapport à $\pi/2$, *i. e.* aucune *orientation* n'est observée. Notons que ceci n'est pas strictement vrai pendant l'impulsion: nous pouvons voir, par exemple figure 2.13, une légère dissymétrie dans la distribution, la valeur de $\mathcal{P}(\theta)$ à $\theta = 0$ rad étant quelque peu supérieure à celle à $\theta = \pi$ rad. Ceci est dû au fait que le champ crée une asymétrie instantanée qui se répercute sur la distribution angulaire. Nous observons alors des oscillations de faible

amplitude à la fréquence du laser, mais, comme le champ a une moyenne nulle sur un cycle optique, la distribution redevient parfaitement symétrique une fois le laser éteint.

Dans le but de tenter de briser cette symétrie, nous allons utiliser simultanément deux sources laser, de fréquences différentes. Plus particulièrement, nous choisirons une fréquence ω et sa seconde harmonique 2ω , dont le champ résultant présente sur un cycle un maximum différent en valeur absolue du minimum. L'asymétrie résultant de l'interaction laser-matière avec cette combinaison de fréquences a été observée initialement lors d'expériences sur la photoionisation d'atomes [74–77], puis de molécules [78,79], et a été utilisée pour contrôler la photodissociation de molécules diatomiques [34,80–85], l'effet tunnel dans un double puits [86] et même le courant dans les semi-conducteurs [87]. Des travaux ont montré la possibilité d'utiliser un tel champ pour orienter les fragments de la dissociation de HD^+ [34,35,88,89], et ainsi d'opérer une séparation isotopique. Plus récemment, Vrakking et Stolte ont étudié le contrôle cohérent de l'orientation de la molécule NO à l'aide de transitions électroniques à deux couleurs [90]. Ces diverses études ont par ailleurs souligné l'importance de la différence de phase entre les deux lasers sur les résultats obtenus.

Le champ laser que nous utilisons pour l'étude de l'orientation est de la forme

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0(t) [\cos(\omega t) + \gamma \cos(2\omega t + \phi)] \quad (3.2)$$

où γ et ϕ permettent de tenir compte respectivement des intensités et phase relatives des deux faisceaux. À la figure 3.1, nous avons représenté le rapport entre le maximum (positif) et le minimum (négatif) de l'amplitude du champ sur une période (cycle), en fonction de l'amplitude relative γ et de la différence de phase ϕ . Nous voyons que le maximum est atteint pour $\gamma = 0,5$ et $\phi = 0$ (ou $\phi = \pi$) et le champ correspondant, *i. e.*

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 [\cos(\omega t) + 0,5 \cos(2\omega t)] \quad (3.3)$$

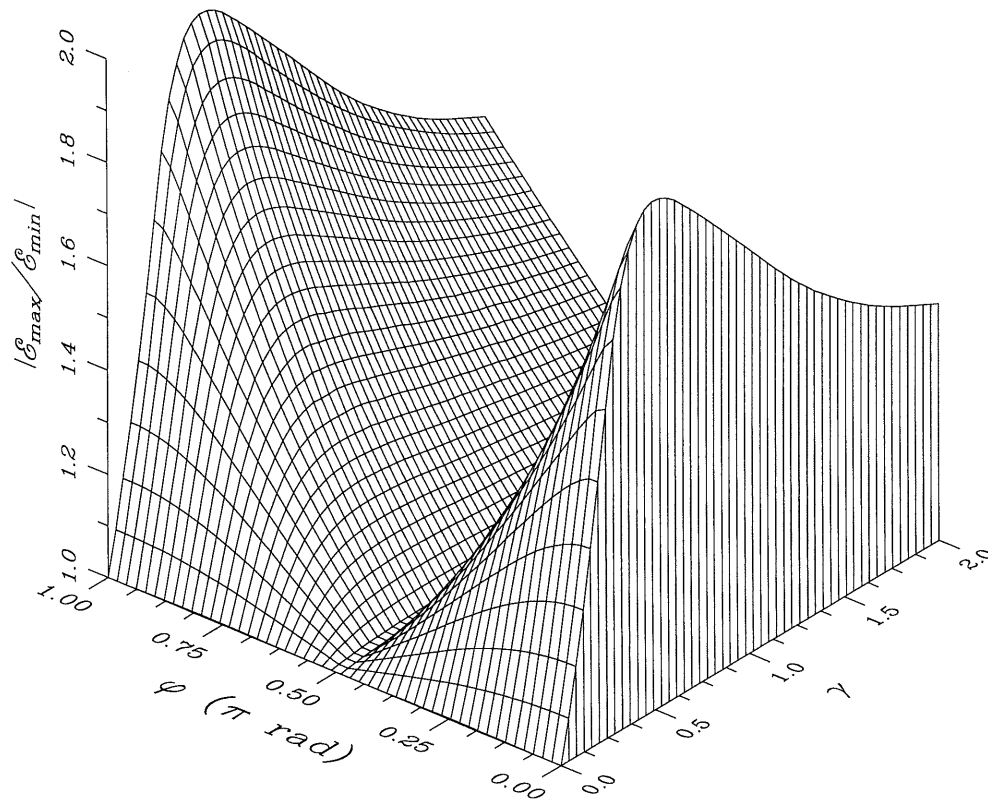


Figure 3.1: Rapport $|\mathcal{E}_{\max}/\mathcal{E}_{\min}|$ pour un champ laser à deux couleurs de la forme $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 [\cos(\omega t) + \gamma \cos(2\omega t + \phi)]$.

tracé à la figure 3.2, présente un biais très évident.

Nous passons maintenant aux simulations numériques, en utilisant le champ donné en (3.2) avec $\mathcal{E}_0(t) \equiv \mathcal{E}_0 f(t)$ où $f(t)$ est défini à l'équation (1.20), afin de voir s'il nous est possible d'orienter la molécule. Pour chaque cas, nous donnerons l'intensité des lasers de fréquences ω ($\mathcal{I}^{(\omega)}$) et 2ω ($\mathcal{I}^{(2\omega)}$), ou encore l'intensité dite nominale reliée à l'amplitude du champ \mathcal{E}_0 de l'équation (3.2) (*i. e.* $\mathcal{I} \propto \mathcal{E}_0^2$), le rapport γ correspondant et la phase ϕ entre les deux. Nous n'indiquerons la valeur que d'une seule des deux fréquences (fondamentale ou seconde harmonique). Nous utiliserons le vibreur CH qui, comme nous l'avons vu au chapitre 2, est le meilleur modèle simplifié tenant compte de la vibration, ainsi que le modèle HCN complet. Dans tous les cas, nous tiendrons compte du moment dipolaire permanent *et* de la polarisabilité dans le couplage laser-molécule [équation (1.17)].

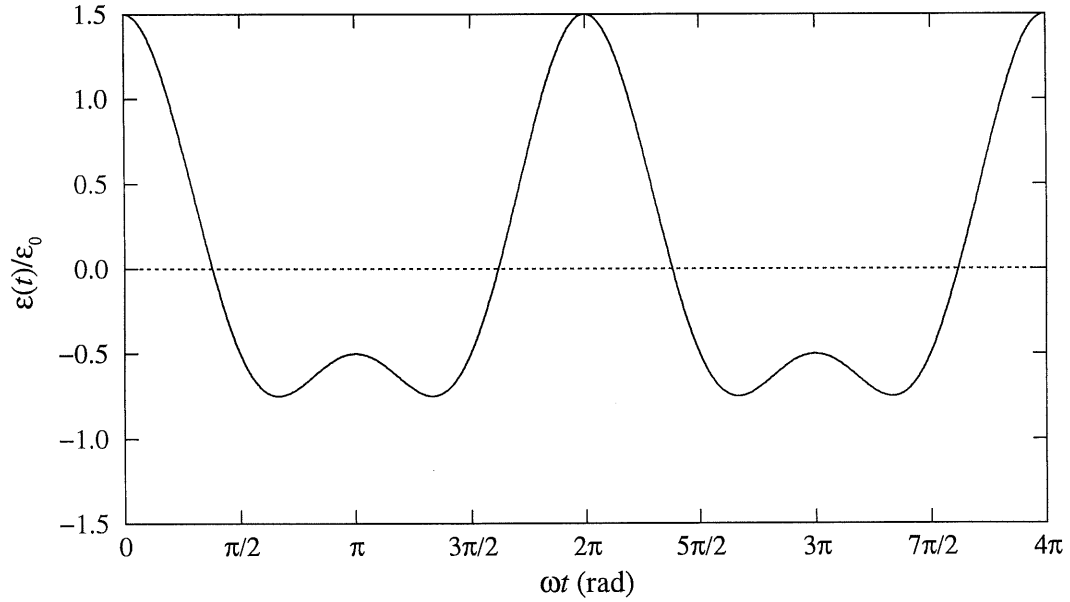


Figure 3.2: Champ électrique d'une superposition de deux lasers, de la forme $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 [\cos(\omega t) + 0,5 \cos(2\omega t)]$.

3.1 Résultats hors résonance

Nous débutons en utilisant un champ hors résonance vibrationnelle, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$, pour une intensité nominale de $\mathcal{I} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, avec les paramètres $\gamma = 0,5$ et $\phi = 0$, c'est-à-dire de la forme "optimale" donnée par l'équation (3.3). Nous présentons à la figure 3.3 l'asymétrie de $\mathcal{P}(\theta, t)$ [équation (1.36)] et les valeurs de $\theta_{1/2}^{(0)}$ et $\theta_{1/2}^{(\pi)}$ [équations (1.34) et (1.35)]. Nous voyons, figure 3.3(a), qu'il n'y a aucune orientation durant l'impulsion, hormis les oscillations de faible amplitude mentionnées ci-haut. Une fois le laser éteint, une légère asymétrie est notée, particulièrement visible par une différence entre les deux $\theta_{1/2}$, l'alignement étant par contre assez important. En regardant la distribution ro-vibrationnelle obtenue, figure 3.4, nous comprenons bien, à la lumière de l'équation (3.1), que l'asymétrie du champ (figure 3.2) n'a pas suffi à introduire une population appréciable de J impairs dans le niveau vibrationnel fondamental ou le premier état excité¹, et par conséquent qu'aucune orientation importante n'est observée. Une condition supplémentaire doit donc être apportée pour obtenir l'orientation: comme nous désirons obtenir des J de parités différentes dans un même niveau vibrationnel, il nous faut combiner des transitions vibrationnelles à un *et* à deux photons, chaque photon impliquant la règle de sélection $\Delta J = \pm 1$. Pour y parvenir, nous n'avons qu'à choisir la fréquence 2ω en résonance pour obtenir des transitions vibrationnelles *via* $\mu_0\mathcal{E}$. Nous aurons alors, simultanément à celles-ci, des transitions à deux photons à la fréquence ω *via* la polarisabilité, le couplage $\alpha\mathcal{E}^2$ faisant intervenir le carré du champ, permettant d'obtenir le mélange de J de parités différentes désiré (voir la figure 3.5).

¹Bien que la fréquence ne soit pas en résonance, nous avons ici des transitions vibrationnelles *via* le terme $\alpha\mathcal{E}^2$, puisque le carré du champ implique un terme croisé des deux fréquences qui produit une oscillation en 3ω . Cette dernière est suffisamment proche de la résonance $0 \rightarrow 1$ pour induire les transitions.

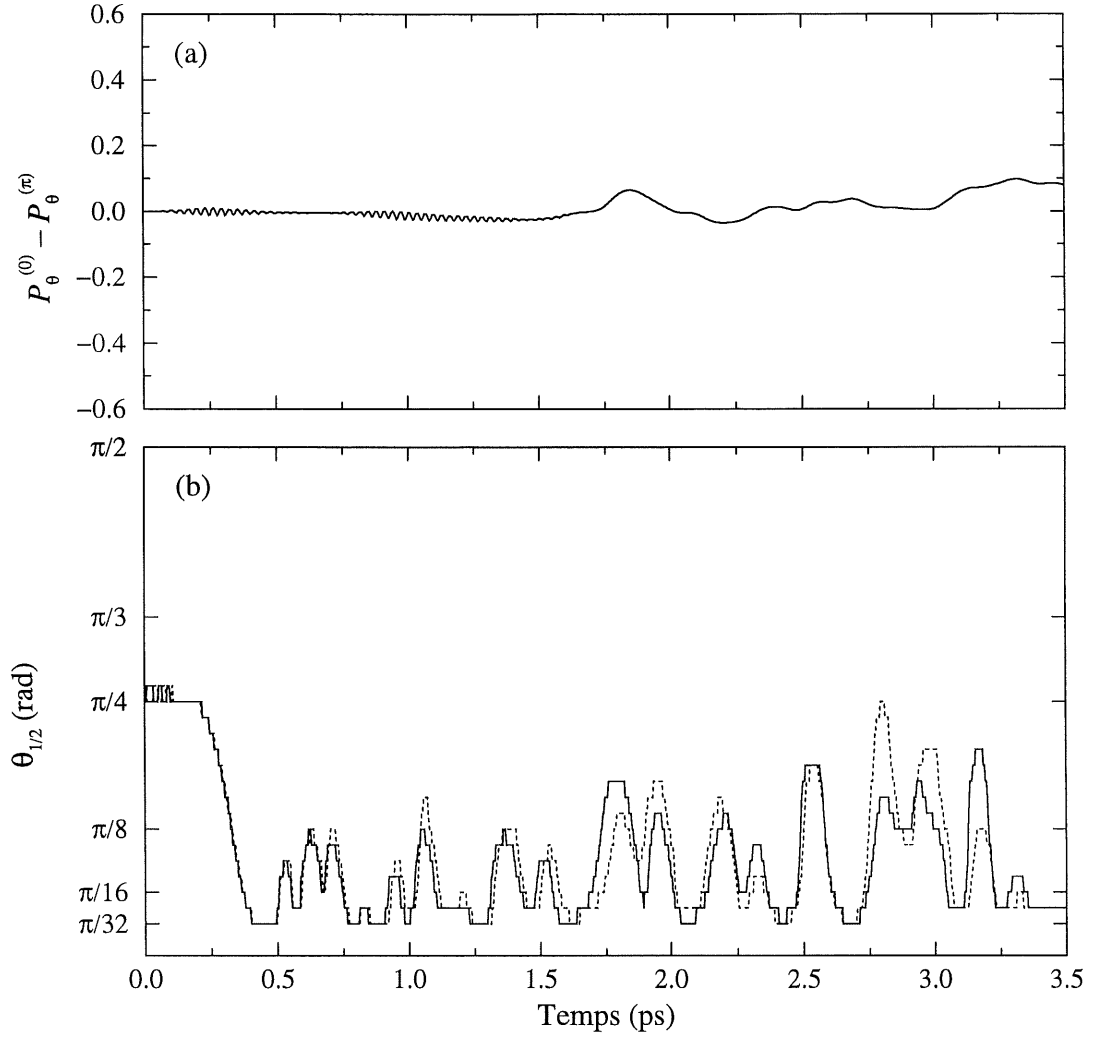


Figure 3.3: (a) Différence de probabilités $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ et (b) $\theta_{1/2}^{(0)}$ (trait plein) et $\theta_{1/2}^{(\pi)}$ (pointillé) pour le vibreur CH, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = 0$]. Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

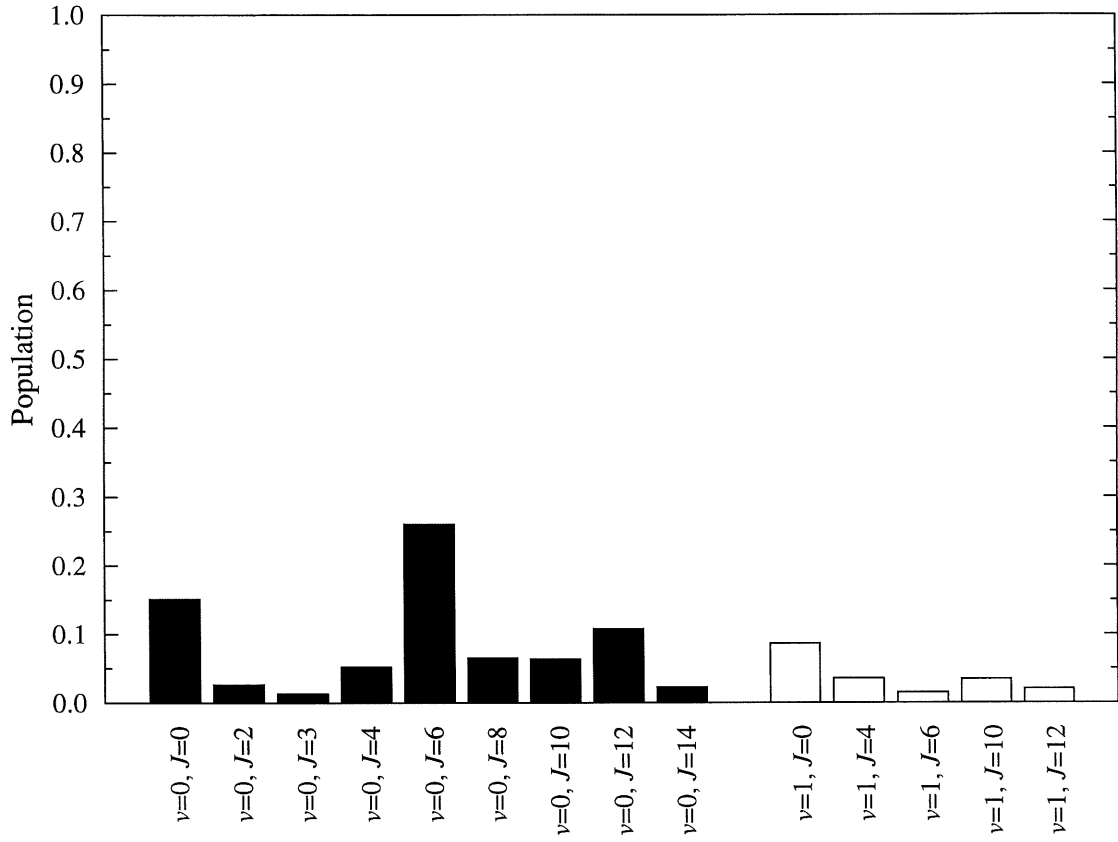


Figure 3.4: Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser ($t > 1,7$ ps) pour le vibreur CH, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = 0$]. Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

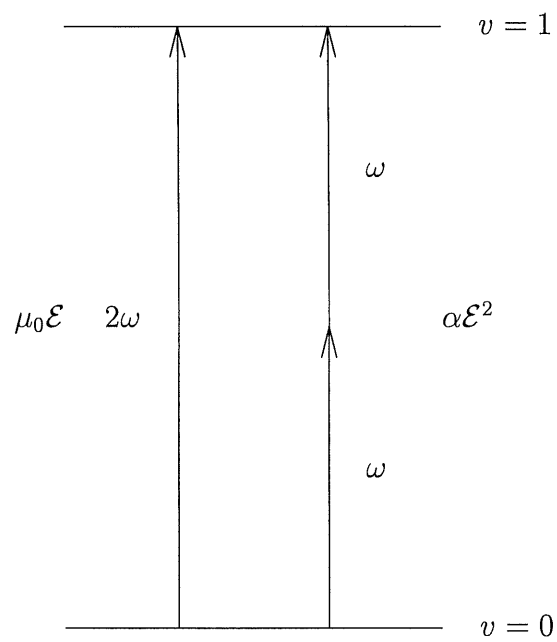


Figure 3.5: Schéma des transitions vibrationnelles résonantes pour un champ laser à deux couleurs $\omega + 2\omega$.

3.2 Résultats en résonance

Nous allons maintenant accorder la fréquence 2ω à la résonance de la transition $0 \rightarrow 1$ du vibreur CH à $3211,3 \text{ cm}^{-1}$ et ainsi prendre $\hbar\omega = 1605,6 \text{ cm}^{-1}$. Considérant les mécanismes de transition mentionnés ci-dessus, nous trouvons que les couplages dus au moment permanent et au moment induit sont égaux, *i. e.* selon l'équation (3.2)

$$\mu_0 \gamma \mathcal{E}_0 = \frac{\bar{\alpha}}{2} \mathcal{E}_0^2 \quad (3.4)$$

pour, dans le cas optimal $\gamma = 0,5$, un champ égal à (en utilisant les valeurs du tableau 1.1):

$$\mathcal{E}_0 = 2\gamma \frac{\mu_0}{\bar{\alpha}} \approx 7,07 \times 10^{-2} \text{ a.u.} \quad (3.5)$$

soit $\mathcal{I} = 1,75 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ comme intensité nominale. Le choix de la combinaison $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ nous semble donc propice à induire des transitions *via* μ_0 et α , résultant en un mélange de parités des J nécessaire pour obtenir l'orientation.

Nous constatons premièrement, figure 3.6, qu'il n'y a toujours pas d'orientation durant l'impulsion. Par contre, une fois le laser éteint, nous avons une dissymétrie évidente dans la fonction d'onde résultante, avec une valeur de $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ atteignant 0,58 aux environs de $t = 2,8 \text{ ps}$. Comme nous le soulignons à la section 1.4.2, l'orientation nécessite non seulement une dissymétrie élevée, mais simultanément l'alignement de la molécule. Nous voyons à la figure 3.7 que ces conditions ne sont pas tout à fait réunies au temps correspondant au maximum observé à la figure 3.6(a). Toutefois, un peu avant ($t = 2,51 \text{ ps}$) ou après ($t = 2,88 \text{ ps}$) celui-ci, nous avons une molécule orientée avec $\theta_{1/2}^{(0)} < \pi/16 \text{ rad}$ et $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)} = 0,38$ et $0,46$ respectivement. La distribution rotationnelle obtenue (figure 3.8) présente un bon mélange de J de parités différentes dans chacun des des deux premiers niveaux vibrationnels, attestant l'existence de deux voies, à un et à

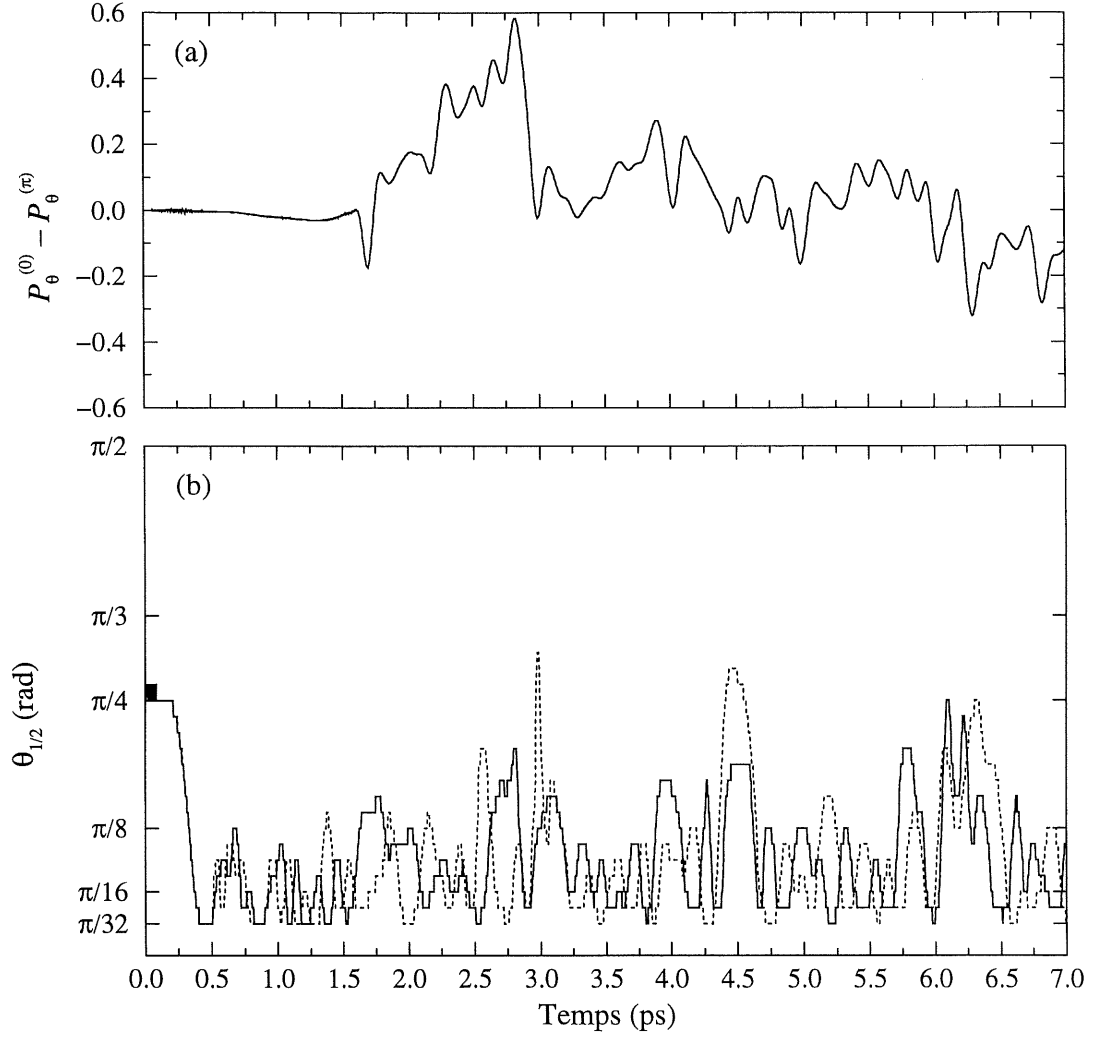


Figure 3.6: (a) Différence de probabilités $\mathcal{P}_{\theta}^{(0)} - \mathcal{P}_{\theta}^{(\pi)}$ et (b) $\theta_{1/2}^{(0)}$ (trait plein) et $\theta_{1/2}^{(\pi)}$ (pointillé) pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = 0$]. Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

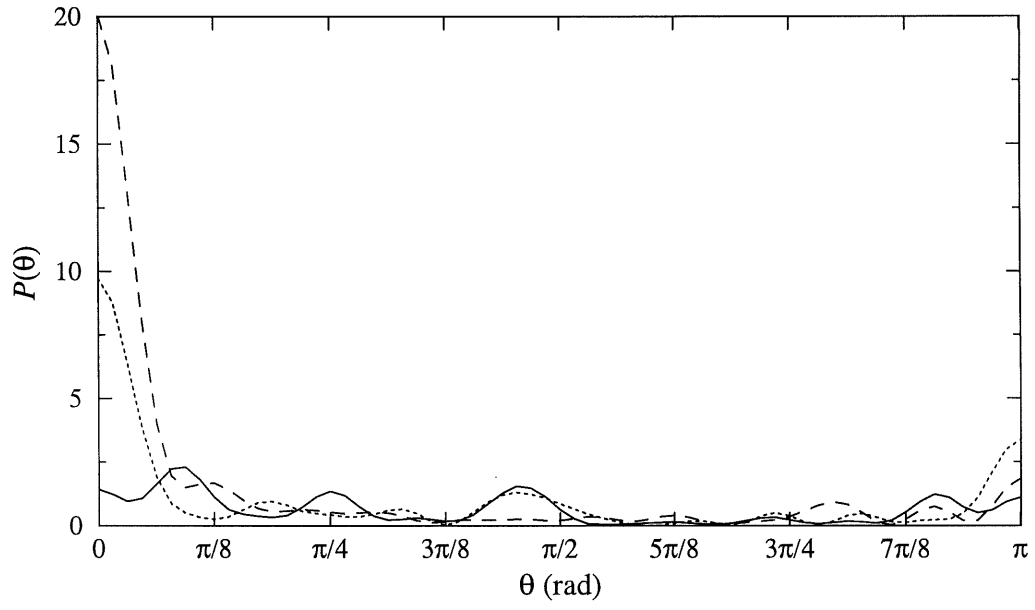


Figure 3.7: Distribution angulaire pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = 0$], à $t = 2,51 \text{ ps}$ (tirets), $2,82 \text{ ps}$ (trait plein) et $2,88 \text{ ps}$ (pointillé).

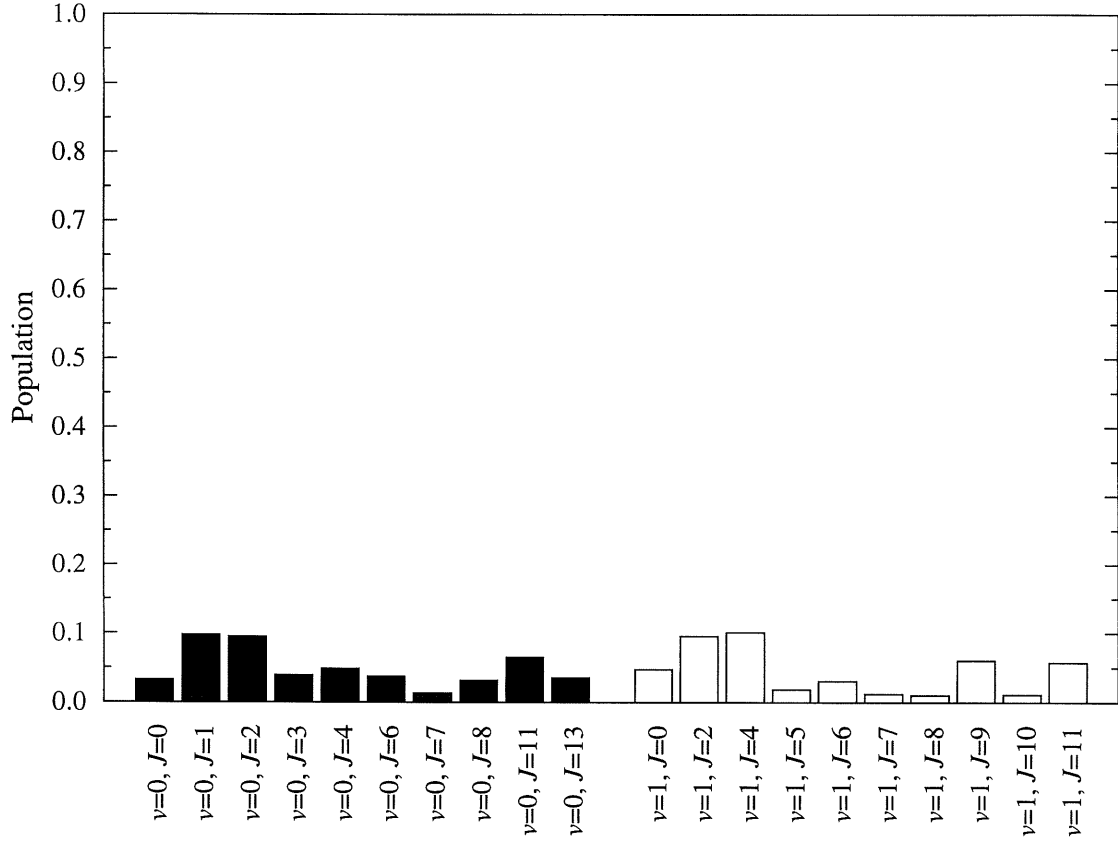


Figure 3.8: Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser ($t > 1,7$ ps) pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = 0$]. Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

deux photons, pour les transitions et confirmant la nécessité de cette combinaison de parité pour obtenir l'orientation.

Nous remarquons, à l'instar de ce que nous avons vu au chapitre 2, que le comportement après l'impulsion n'est pas ordonné. Nous avons des oscillations dans la valeur de $\theta_{1/2}$ [plus rapides que celles observées précédemment à cause de la présence de J plus élevés, voir équations (1.44) et (1.11)], bien qu'encore une fois un certain alignement soit conservé, alors que pour l'orientation, nous voyons que tantôt la molécule pointe dans une direction, tantôt dans l'autre. Nous n'obtenons pas d'orientation "à long terme", contrairement à ce que nous avons dans certains cas pour l'alignement.

Nous vérifions, figure 3.9, qu'un résultat similaire est obtenu pour le modèle HCN complet, en considérant la transition $0 \rightarrow 2$ avec $2\hbar\omega = 3352,8 \text{ cm}^{-1}$. Aucune asymétrie n'est observée pendant l'impulsion, et ce n'est qu'autour de $t = 2,5 \text{ ps}$ que l'orientation apparaît. Celle-ci est moins importante que celle obtenue pour le vibreur CH, comme nous pouvons le voir à la figure 3.10. La population rotationnelle, donnée à la figure 3.11, est par contre semblable au résultat du vibreur CH (figure 3.8). À titre de comparaison, nous pouvons voir que la transition $0 \rightarrow 1$ de HCN ne produit pas d'orientation (figure 3.12). Il est clair, à la vue de la distribution ro-vibrationnelle (figure 3.13), que les transitions *via* $\mu_0\mathcal{E}$ ne sont pas présentes, pour les raisons invoquées à la section 2.4. Les seules transitions sont à deux photons *via* $\alpha\mathcal{E}^2$ et nous ne retrouvons que des J pairs dans chaque niveau vibrationnel. Ceci confirme la nécessité des deux voies de transitions pour obtenir une dissymétrie importante dans la distribution angulaire de la molécule.

Voyons maintenant comment l'orientation est affectée par un changement des paramètres décrivant les lasers. Si nous doublons l'intensité, nous voyons, figure 3.14, que cela n'entraîne pas la présence d'orientation durant l'impulsion, bien que l'on voit que l'ali-

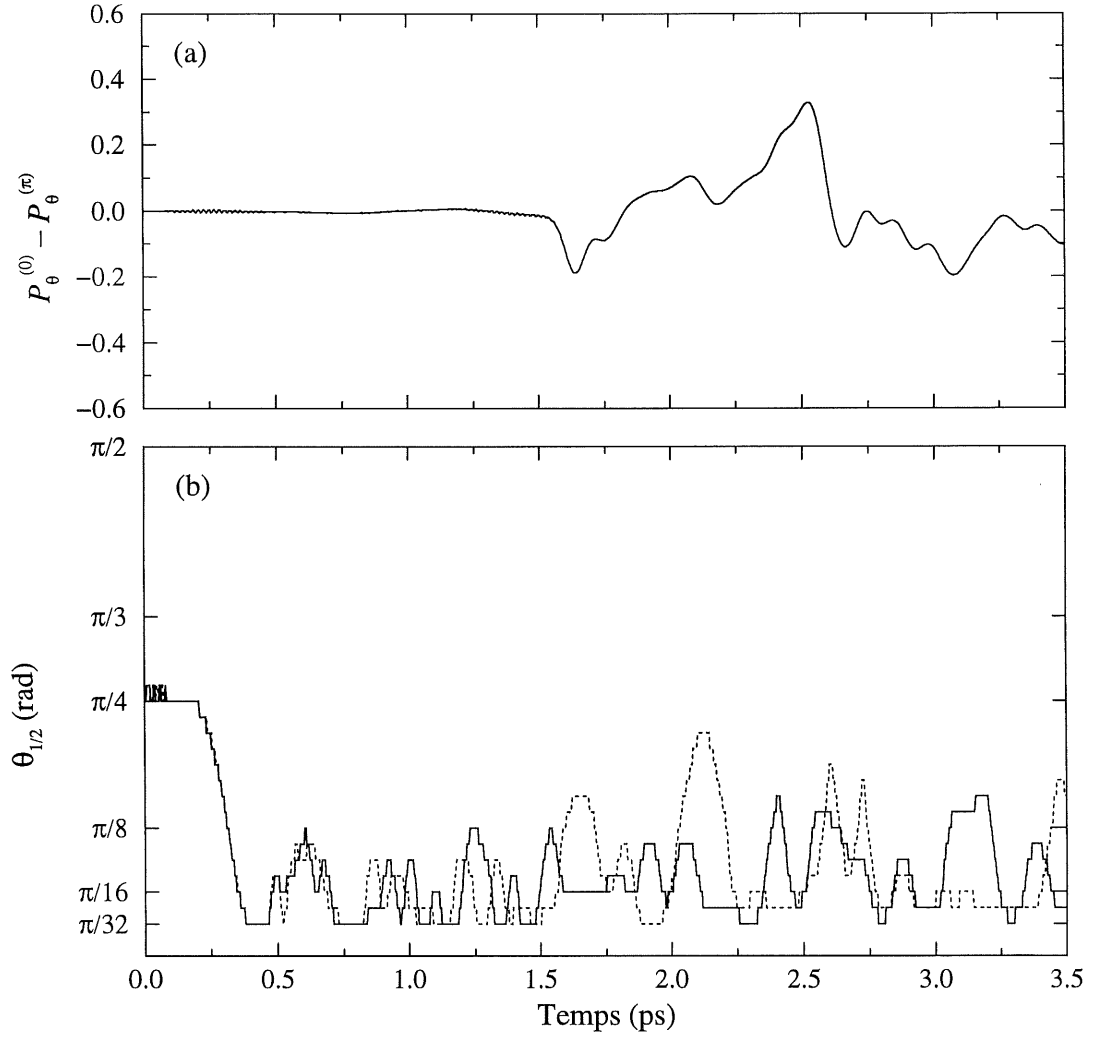


Figure 3.9: (a) Différence de probabilités $\mathcal{P}_{\theta}^{(0)} - \mathcal{P}_{\theta}^{(\pi)}$ et (b) $\theta_{1/2}^{(0)}$ (trait plein) et $\theta_{1/2}^{(\pi)}$ (pointillé) pour HCN à la fréquence $2\hbar\omega = 3352,8 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 2$) avec les intensités $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = 0$]. Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

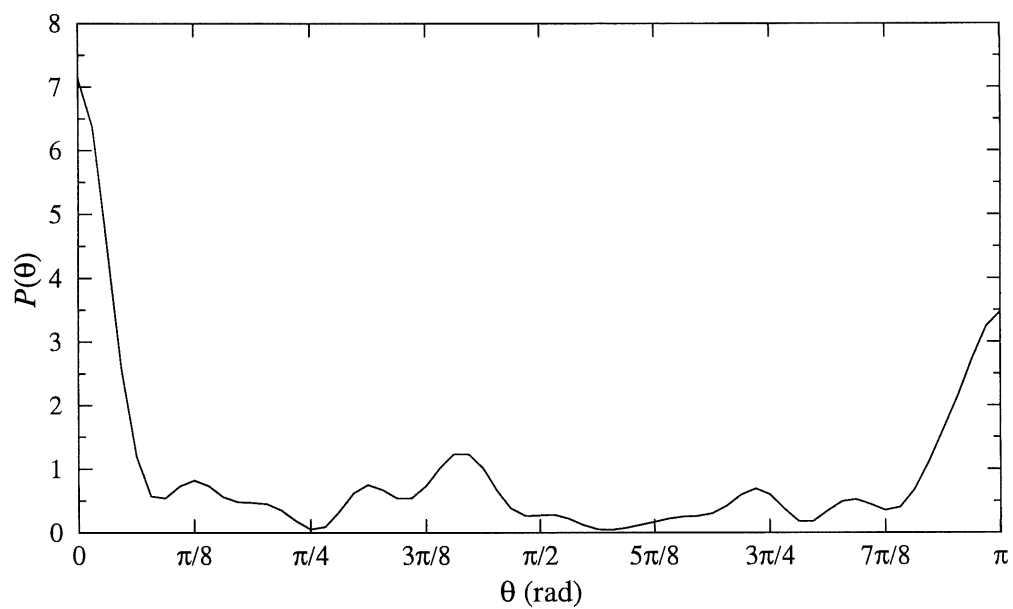


Figure 3.10: Distribution angulaire pour HCN à la fréquence $2\hbar\omega = 3352,8 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 2$) avec les intensités $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$, $[\gamma = 0,5, \phi = 0]$, à $t = 2,51 \text{ ps}$.

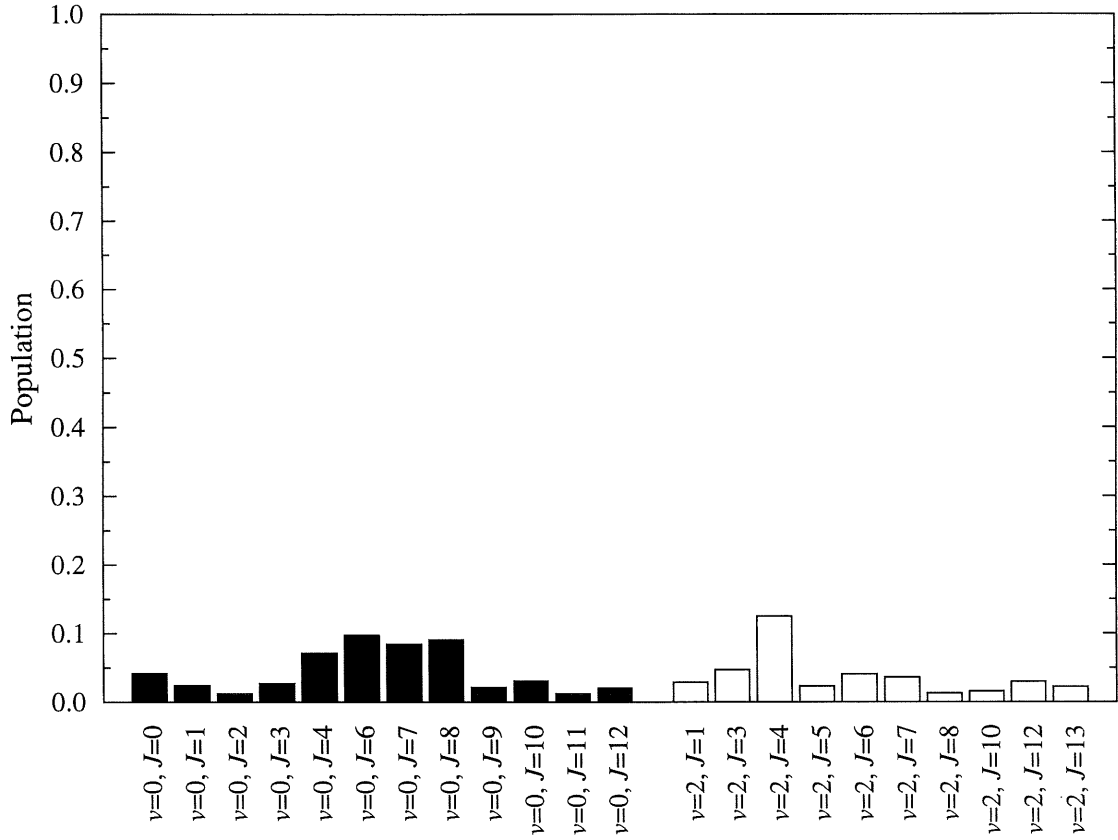


Figure 3.11: Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser ($t > 1,7$ ps) pour HCN, $2\hbar\omega = 3352,8 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 2$), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = 0$]. Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

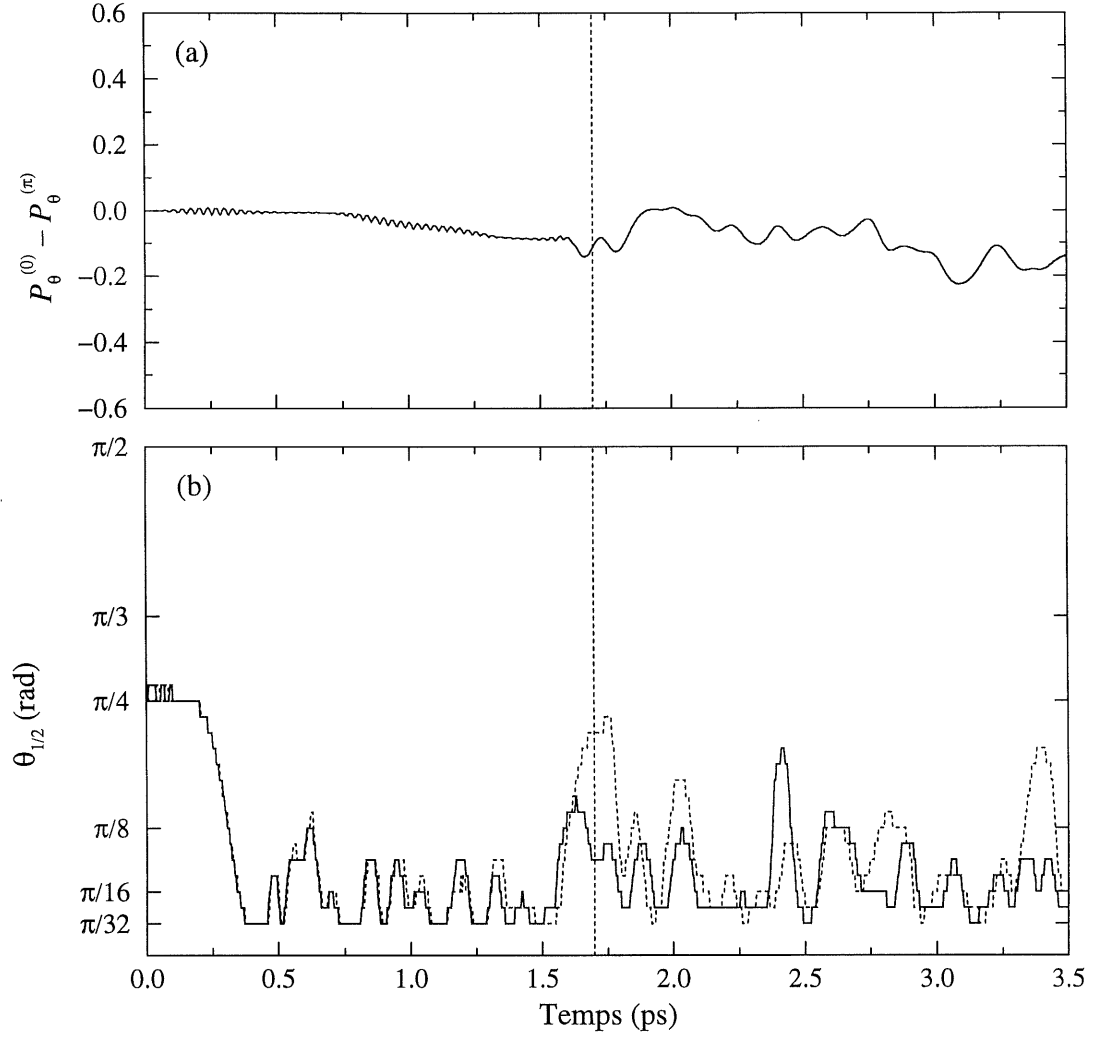


Figure 3.12: (a) Différence de probabilités $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ et (b) $\theta_{1/2}^{(0)}$ (trait plein) et $\theta_{1/2}^{(\pi)}$ (pointillé) pour HCN à la fréquence $2\hbar\omega = 2095,4 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 1$) avec les intensités $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = 0$]. Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

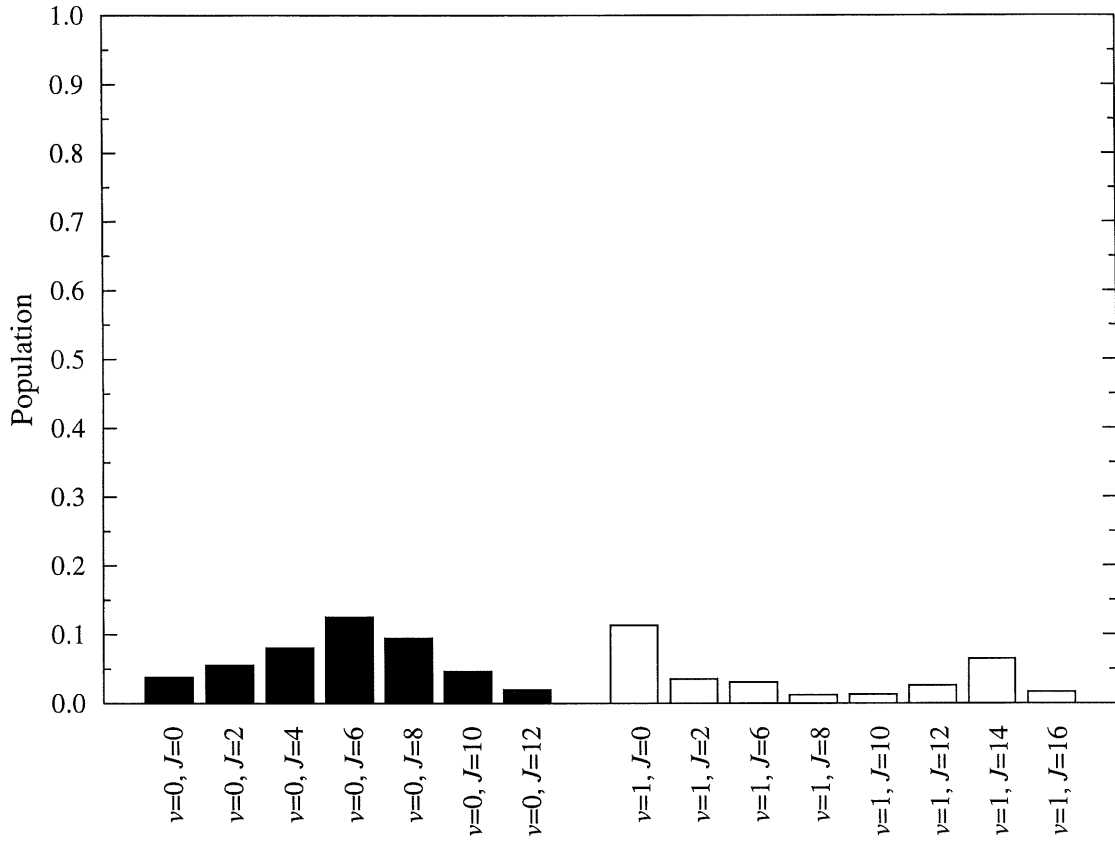


Figure 3.13: Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser ($t > 1,7$ ps) pour HCN, $2\hbar\omega = 2095,4 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 1$), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = 0$]. Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

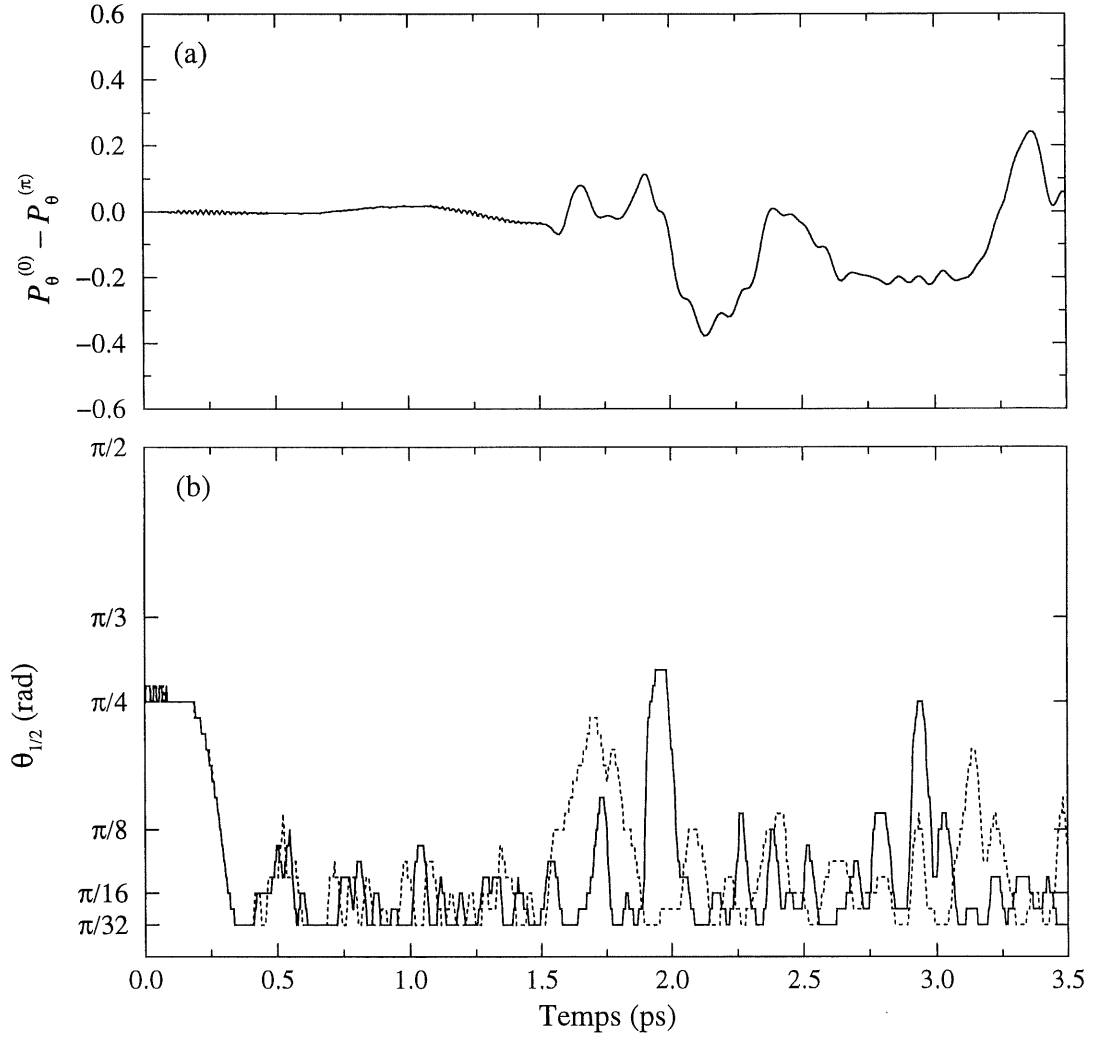


Figure 3.14: (a) Différence de probabilités $\mathcal{P}_{\theta}^{(0)} - \mathcal{P}_{\theta}^{(\pi)}$ et (b) $\theta_{1/2}^{(0)}$ (trait plein) et $\theta_{1/2}^{(\pi)}$ (pointillé) pour le vibreur CH à la fréquence $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance) avec les intensités $\mathcal{I}^{(\omega)} = 4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = 0$]. Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

gnement est maintenant très fort pour toute la durée où le laser est allumé, la valeur de $\theta_{1/2}$ remontant au plus à $\pi/8$ rad. Cette augmentation d'intensité n'améliore pas le comportement observé une fois le laser éteint, la dissymétrie n'atteignant au mieux que $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)} = -0,37$, à $t = 2,14$ ps. Nous avons par contre $\theta_{1/2} = \pi/32$ rad à cet instant, soit une molécule présentant une certaine orientation, comme le confirme la figure 3.15. Réciproquement, le fait de diminuer l'intensité n'empêche pas d'avoir encore une distribution angulaire non symétrique. Bien qu'il soit possible d'atteindre $|\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}| > 0,4$ à une intensité nominale de $\mathcal{I} = 1 \times 10^{13}$ W/cm² [figure 3.16(a)], nous n'avons pas, toutefois, d'orientation puisque cette dissymétrie n'est pas concomitante à l'alignement [figure 3.16(b)].

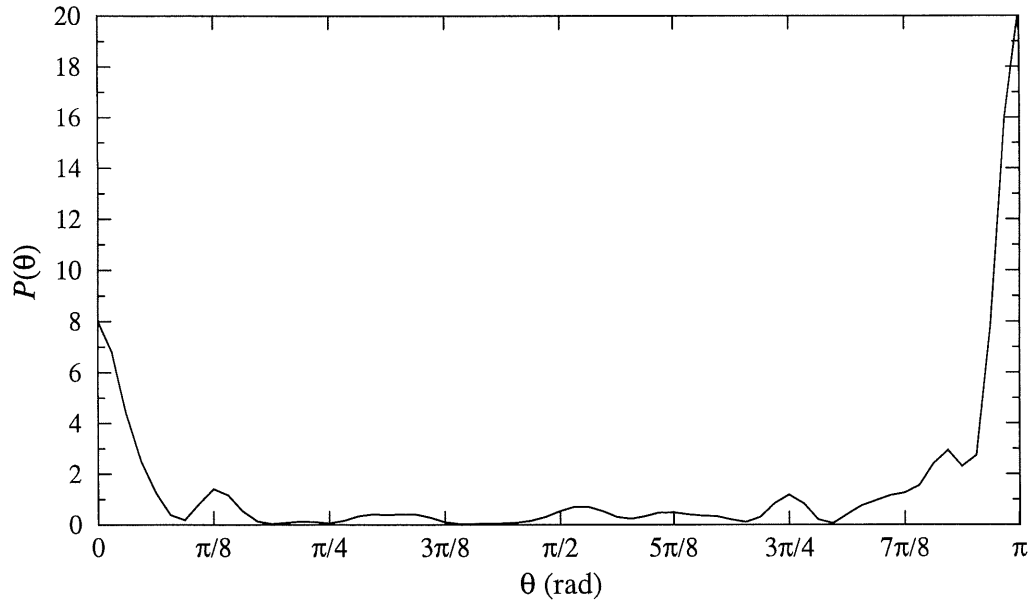


Figure 3.15: Distribution angulaire pour le vibreur CH à $2\hbar\omega = 3211,3$ cm⁻¹ (en résonance) avec les intensités $\mathcal{I}^{(\omega)} = 4 \times 10^{13}$ W/cm² et $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 1 \times 10^{13}$ W/cm², [$\gamma = 0,5$, $\phi = 0$], à $t = 2,14$ ps.

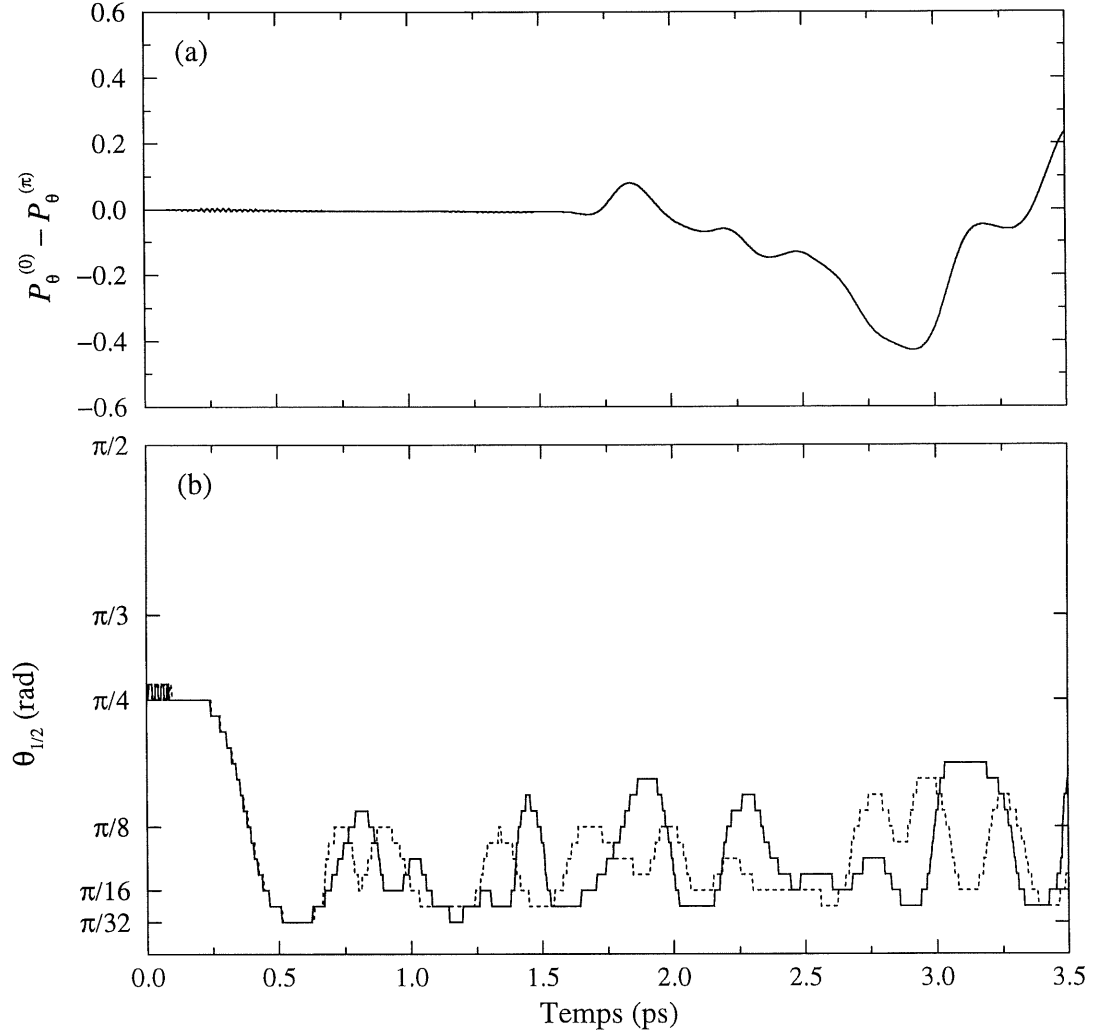


Figure 3.16: (a) Différence de probabilités $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ et (b) $\theta_{1/2}^{(0)}$ (trait plein) et $\theta_{1/2}^{(\pi)}$ (pointillé) pour le vibreur CH à la fréquence $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance) avec les intensités $\mathcal{I}^{(\omega)} = 1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 2,5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = 0$]. Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

Le constat du chapitre 2 sur l'effet de la durée de l'impulsion sur l'alignement peut être repris ici: le fait d'allonger le temps d'interaction, figures 3.17 et 3.18, n'aide pas à augmenter l'orientation de manière significative. Dans le meilleur des cas (à $t = 4,85$ ps, $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)} = -0,40$, $\theta_{1/2}^{(\pi)} = \pi/16$ rad), pour une impulsion de 2,7 ps, figure 3.18, l'orientation n'atteint pas (figure 3.19) ce que nous avons pour $t_t = 1,7$ ps (figure 3.7).

Il est intéressant de vérifier que les paramètres $\gamma = 0,5$ et $\phi = 0$ utilisés précédemment correspondent effectivement aux conditions optimales pour tenter d'obtenir l'orientation ou s'il est possible de faire mieux que le résultat présenté à la figure 3.6. En conservant une intensité nominale de $\mathcal{I} = 2 \times 10^{13}$ W/cm², mais cette fois avec $\gamma = 1$, nous observons (figure 3.20) pour la première fois une dissymétrie dans la distribution angulaire pendant l'impulsion, avec un maximum de $|\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}| = 0,16$ à $t = 1,25$ ps. Cette valeur ne traduit malheureusement pas une orientation importante, comme l'indique le profil de la distribution angulaire à cet instant, figure 3.21. Sur cette dernière, nous voyons que même à $t = 1,29$ ps, alors que la dissymétrie est semblable et que nous avons simultanément $\theta_{1/2}^{(\pi)} = \pi/32$ rad, aucune orientation notable n'est obtenue. La phase de décroissance de l'impulsion démarrant à $t = 1,35$ ps, il est possible que l'asymétrie ne soit pas plus prononcée simplement parce que l'interaction avec le laser est trop courte. Nous avons donc repris ce calcul, mais cette fois avec une impulsion de 2,7 ps. Le résultat, que nous voyons à la figure 3.22, indique que la dissymétrie ne devient pas plus importante si le laser est maintenu.

Nous inversons maintenant l'intensité des deux lasers (par rapport aux conditions de la figure 3.6), c'est-à-dire que nous prenons $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 2 \times 10^{13}$ W/cm² et $\mathcal{I}^{(\omega)} = 5 \times 10^{12}$ W/cm², pour un ratio $\gamma = 2$. Nous trouvons cette fois, figure 3.23, que la dissymétrie est moins forte. Il semblerait, *a priori*, que la dissymétrie du champ affecte directement celle obtenue pour la molécule. Cependant, comme nous n'avons dans aucun cas une

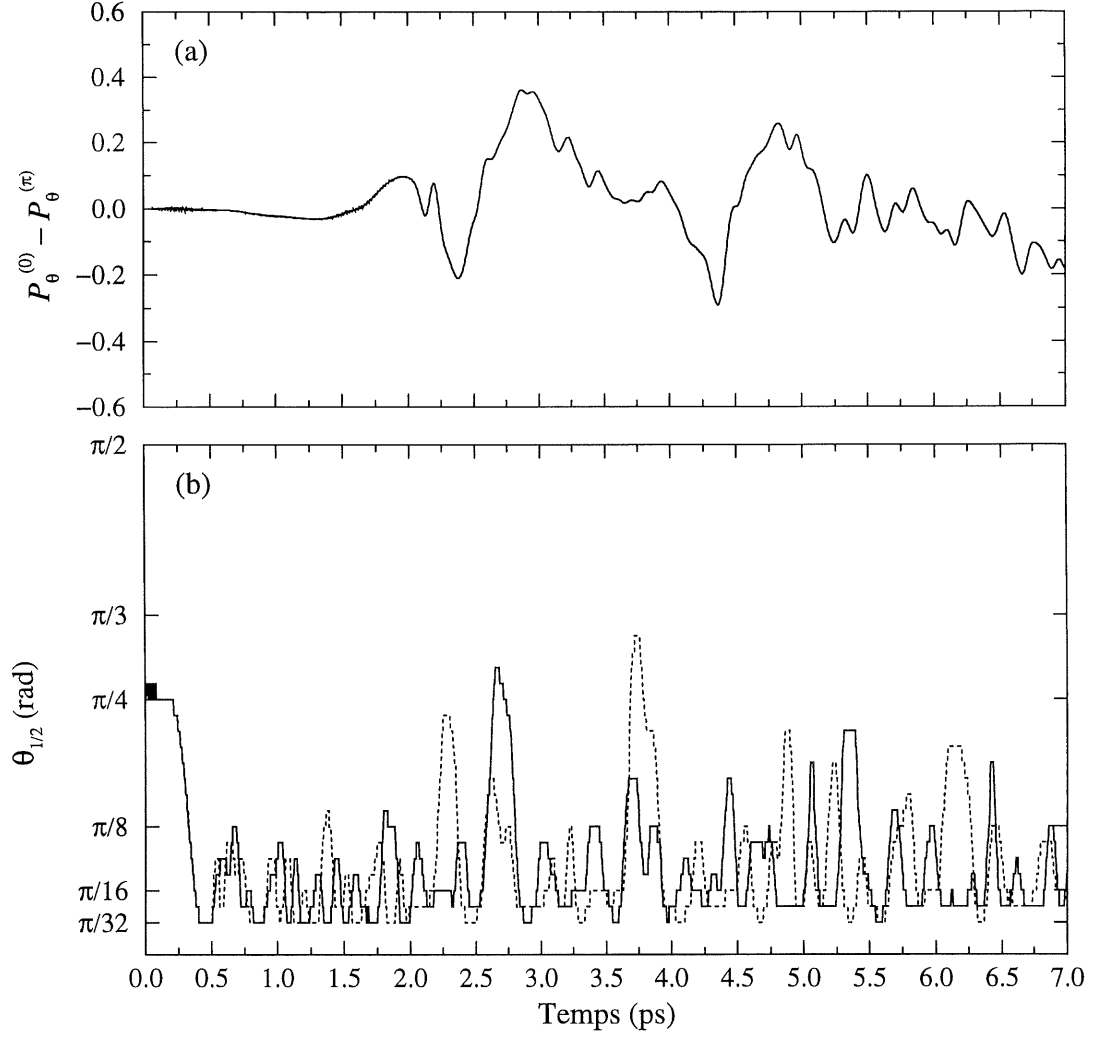


Figure 3.17: (a) Différence de probabilités $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ et (b) $\theta_{1/2}^{(0)}$ (trait plein) et $\theta_{1/2}^{(\pi)}$ (pointillé) pour le vibreur CH à la fréquence $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance) avec les intensités $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = 0$]. Durée totale de l'impulsion: $t_t = 2,2 \text{ ps}$.

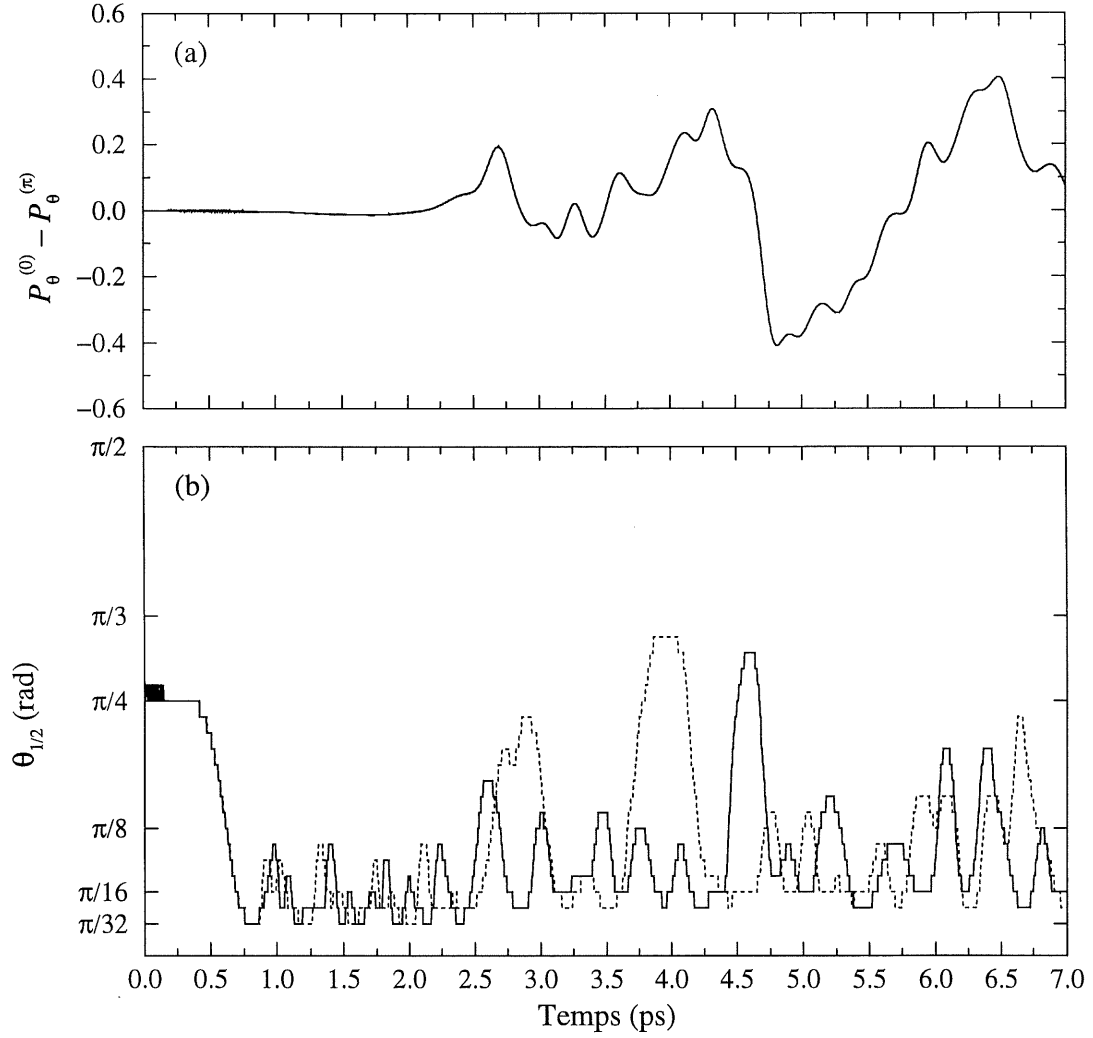


Figure 3.18: (a) Différence de probabilités $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ et (b) $\theta_{1/2}^{(0)}$ (trait plein) et $\theta_{1/2}^{(\pi)}$ (pointillé) pour le vibreur CH à la fréquence $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance) avec les intensités $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = 0$]. Durée totale de l'impulsion: $t_t = 2,7 \text{ ps}$.

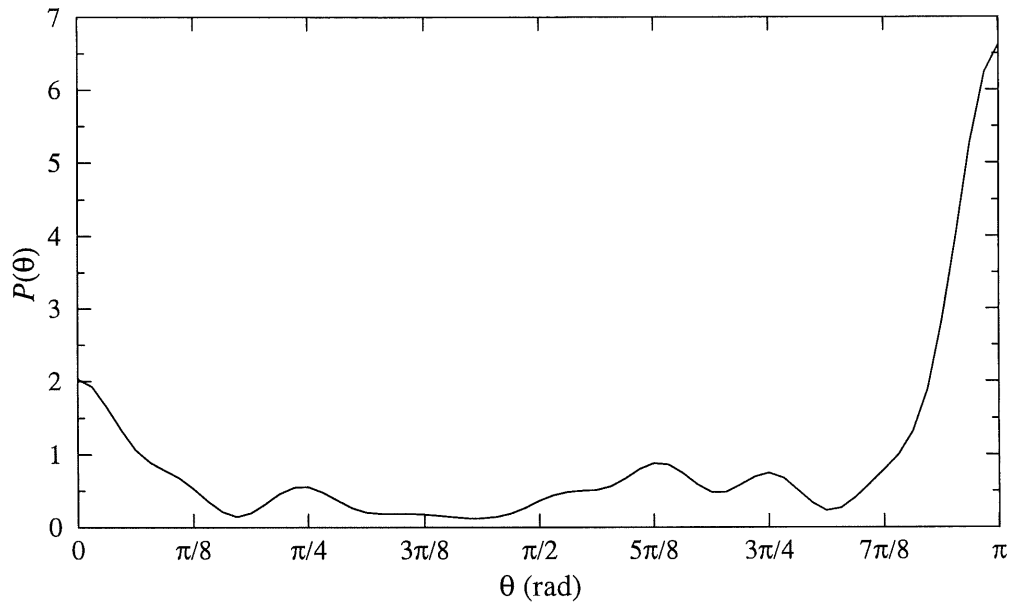


Figure 3.19: Distribution angulaire pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = 0$], à $t = 4,85 \text{ ps}$. Durée totale de l'impulsion: $t_t = 2,7 \text{ ps}$.

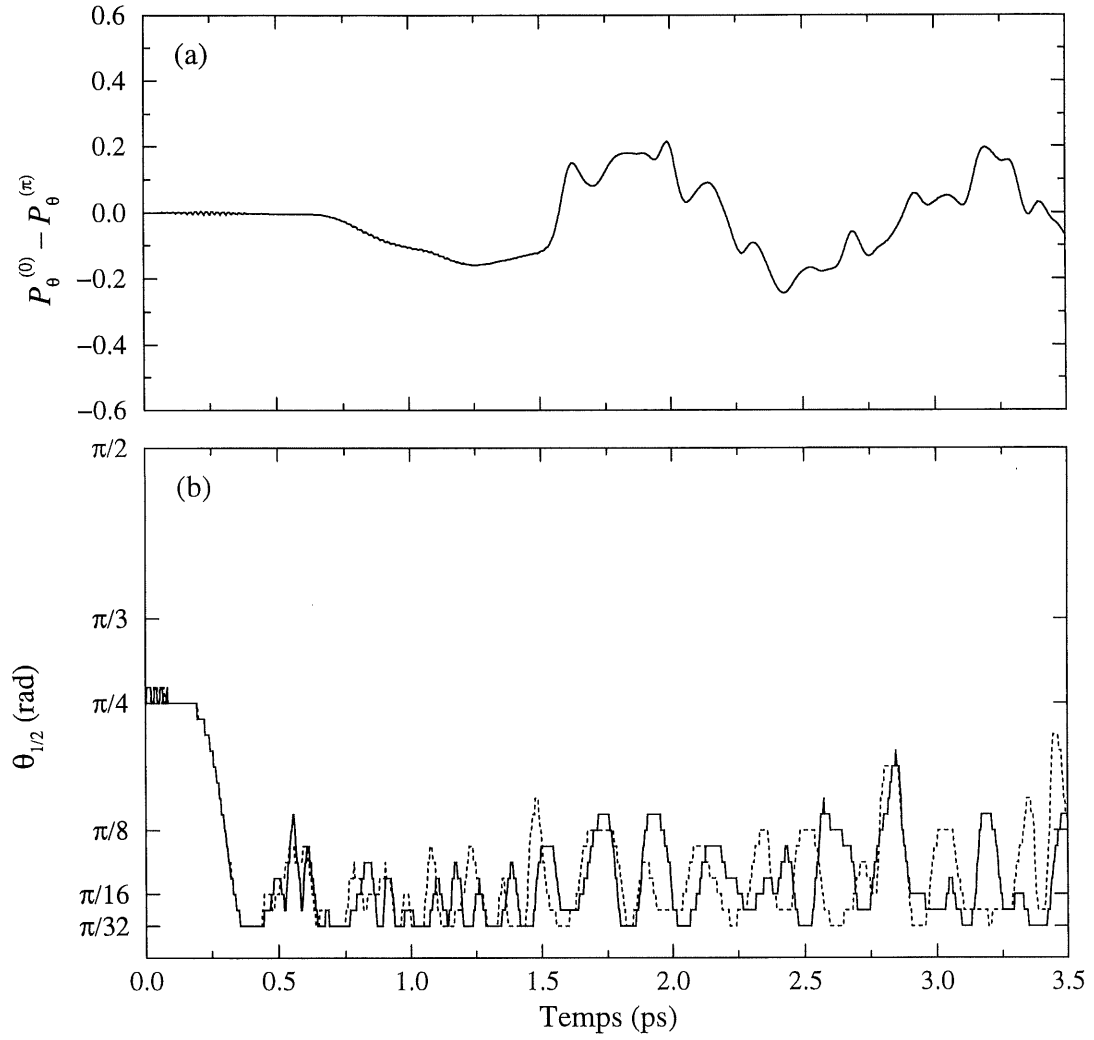


Figure 3.20: (a) Différence de probabilités $\mathcal{P}_{\theta}^{(0)} - \mathcal{P}_{\theta}^{(\pi)}$ et (b) $\theta_{1/2}^{(0)}$ (trait plein) et $\theta_{1/2}^{(\pi)}$ (pointillé) pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = \mathcal{I}^{(2\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 1, \phi = 0$]. Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

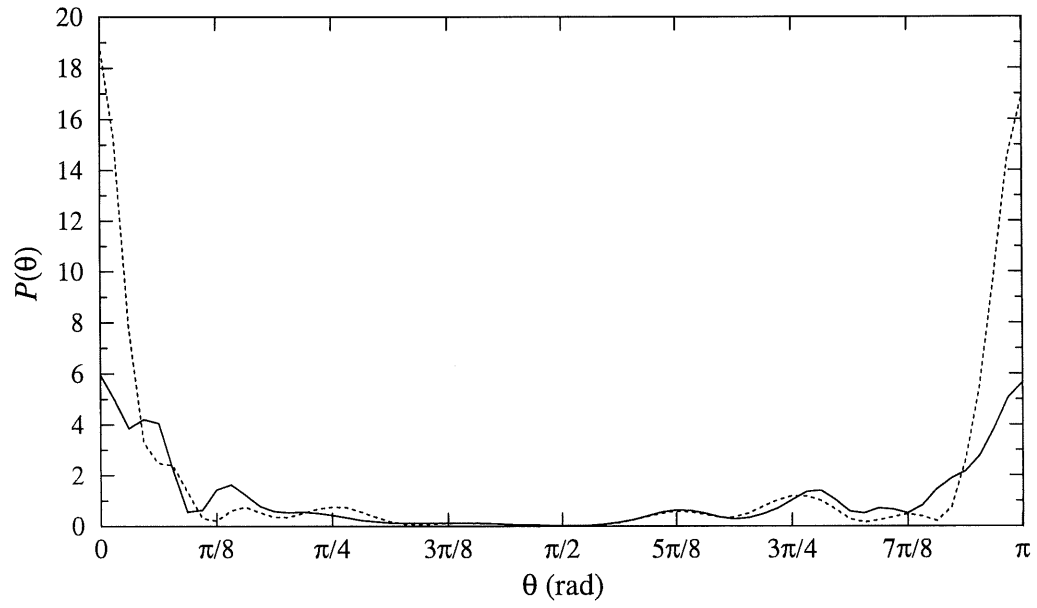


Figure 3.21: Distribution angulaire pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = \mathcal{I}^{(2\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 1$, $\phi = 0$], à $t = 1,25 \text{ ps}$ (trait plein) et $1,29 \text{ ps}$ (pointillé).

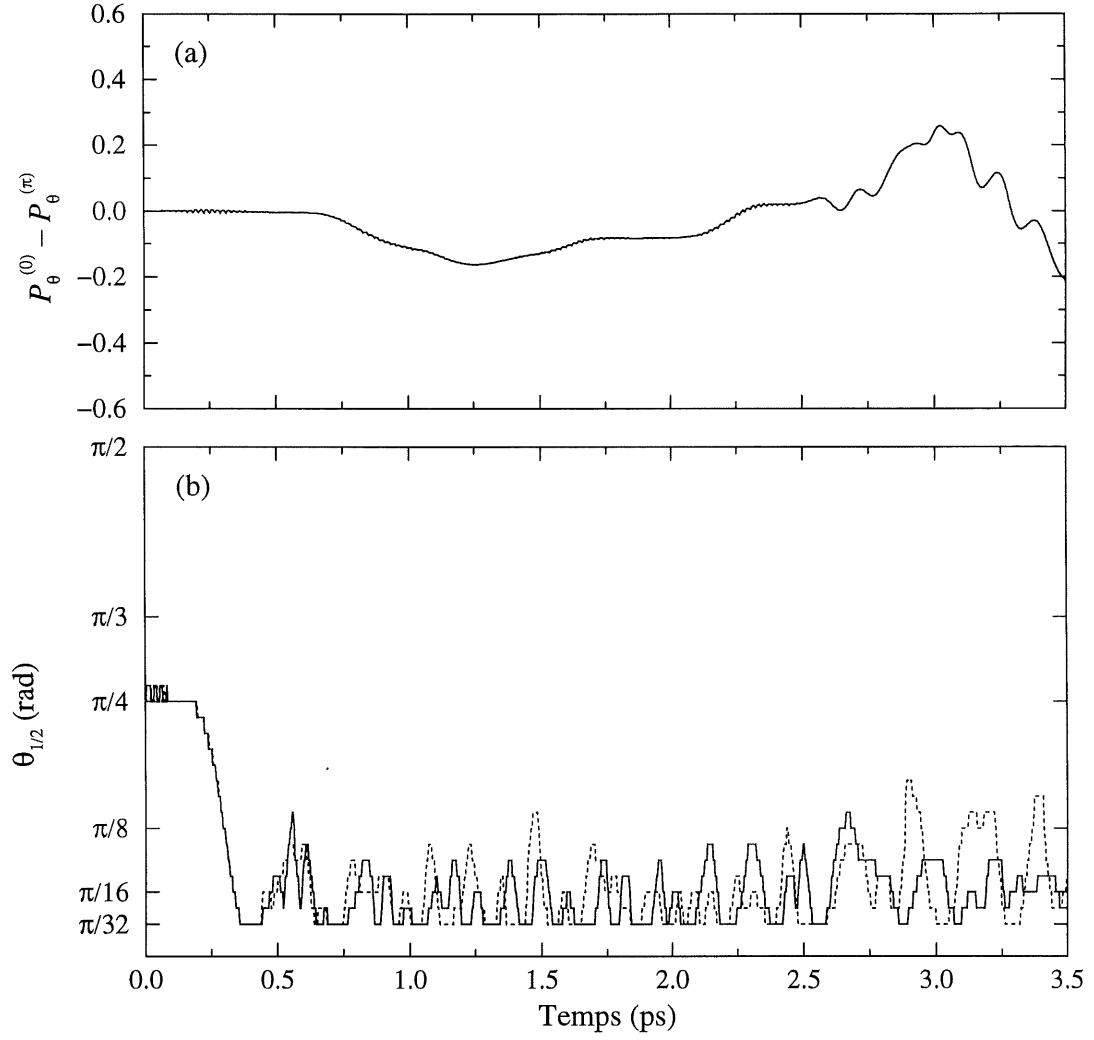


Figure 3.22: (a) Différence de probabilités $\mathcal{P}_{\theta}^{(0)} - \mathcal{P}_{\theta}^{(\pi)}$ et (b) $\theta_{1/2}^{(0)}$ (trait plein) et $\theta_{1/2}^{(\pi)}$ (pointillé) pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = \mathcal{I}^{(2\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 1$, $\phi = 0$]. Durée totale de l'impulsion: $t_t = 2,7 \text{ ps}$.

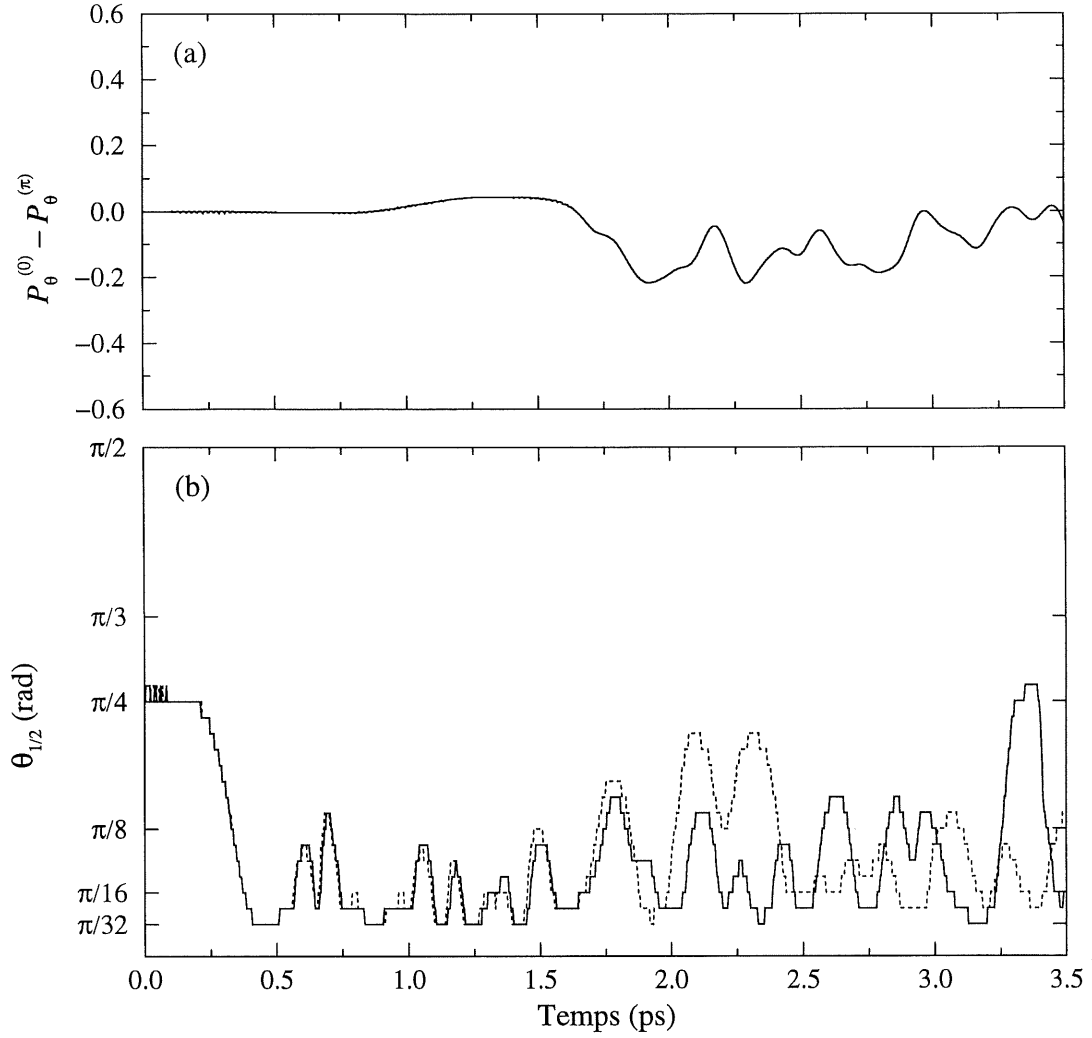


Figure 3.23: (a) Différence de probabilités $\mathcal{P}_{\theta}^{(0)} - \mathcal{P}_{\theta}^{(\pi)}$ et (b) $\theta_{1/2}^{(0)}$ (trait plein) et $\theta_{1/2}^{(\pi)}$ (pointillé) pour le vibreur CH à la fréquence $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance) avec les intensités $\mathcal{I}^{(\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ et $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 2, \phi = 0$]. Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

orientation nette, il demeure difficile de voir quelle influence γ a sur celle-ci.

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction de ce chapitre, plusieurs travaux traitant d'interactions entre deux lasers de fréquences $\omega + 2\omega$ et des molécules ont montré l'importance de la différence de phase entre ϕ sur le résultat obtenu. En procédant avec $\phi = \pi/4$, nous remarquons, figure 3.24, qu'effectivement la valeur de $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ présente des extremums moins prononcés que pour $\phi = 0$ (figure 3.6), bien qu'il y ait toujours orientation après l'impulsion (par exemple à $t = 2,52$ ps, figure 3.25). Cette tendance se poursuit pour $\phi = \pi/3$, figure 3.26, puis pour $\phi = \pi/2$, figure 3.27, où la différence est encore plus marquée. Ce qui peut être surprenant ici, c'est que le champ, qui est maintenant complètement symétrique (voir figure 3.1), crée quand même une asymétrie dans la distribution angulaire de la molécule. En regardant la distribution rotationnelle obtenue dans ce cas, figure 3.28, nous trouvons que le mélange de parités est moins fort, surtout dans le niveau vibrationnel fondamental où seuls des J pairs sont peuplés. Par comparaison, la dissymétrie est moins marquée pour le modèle HCN dans les mêmes conditions pour la transition $0 \rightarrow 2$, figure 3.29. La distribution ro-vibrationnelle montre d'ailleurs, figure 3.30, l'absence quasi-totale de mélange de parité des J dans chacun des niveaux vibrationnels. Nous voyons que les transitions résonantes *via* $\alpha\mathcal{E}^2$ ont disparu (à comparer avec le résultat pour $\phi = 0$ à la figure 3.11). Il semble donc y avoir une interférence destructive entre les deux voies de transition (*via* $\mu_0\mathcal{E}$ et *via* $\alpha\mathcal{E}^2$), mais celle-ci demeure imparfaite. Prenant $\phi = \pi$, ce qui revient à inverser le signe le champ montré à figure 3.2, nous retrouvons pour le vibreur CH, figure 3.31, le même résultat qu'à $\phi = 0$ (figure 3.6), mais avec réflexion par rapport à $\theta = \pi/2$ rad. La différence relative de la phase entre les deux lasers influencerait donc sur le résultat en modifiant l'asymétrie du champ, au même titre que γ , et en jouant sur l'interférence des deux voies des transitions.

En résumé, nous trouvons que l'emploi de deux lasers, de fréquences ω et 2ω , n'est pas

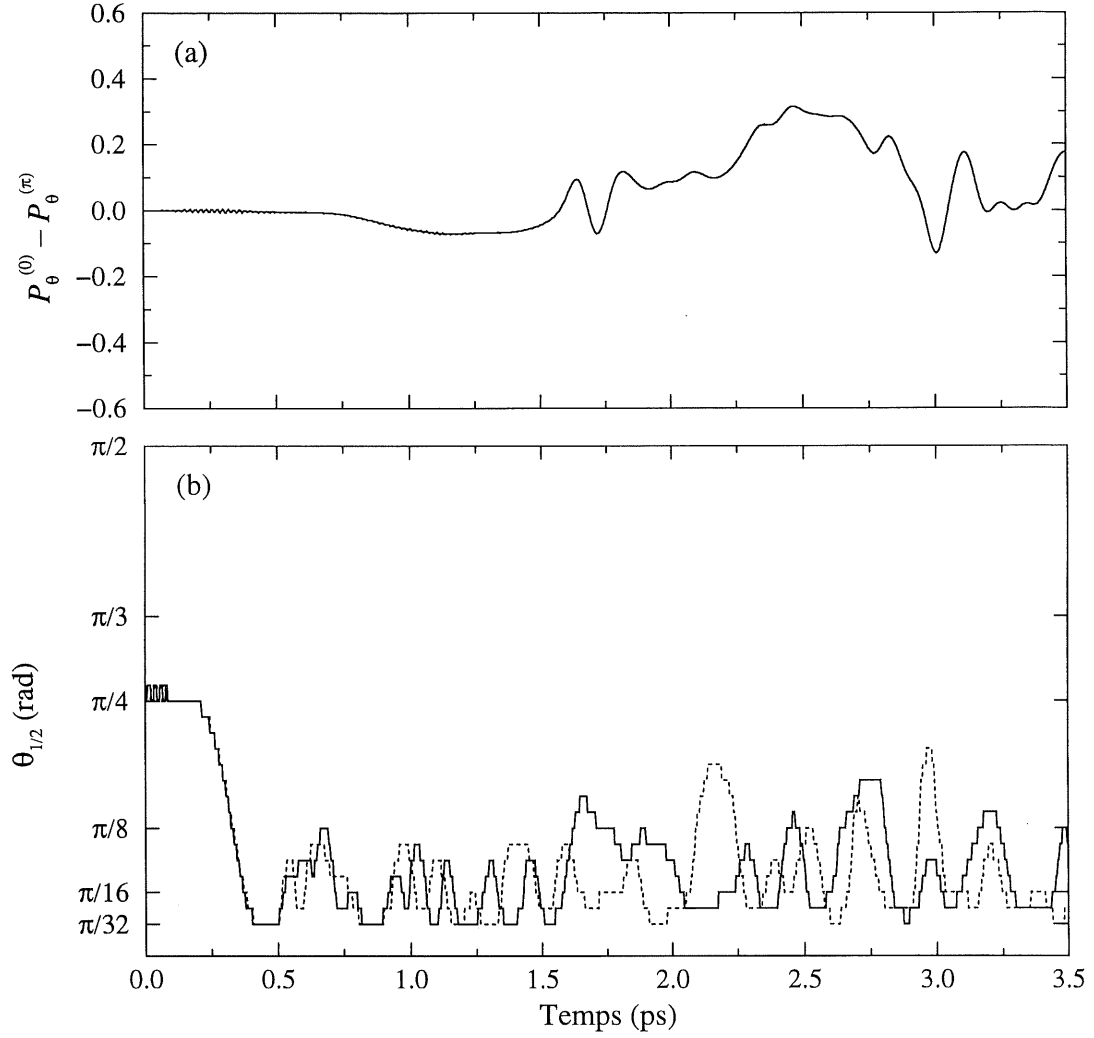


Figure 3.24: (a) Différence de probabilités $\mathcal{P}_{\theta}^{(0)} - \mathcal{P}_{\theta}^{(\pi)}$ et (b) $\theta_{1/2}^{(0)}$ (trait plein) et $\theta_{1/2}^{(\pi)}$ (pointillé) pour le vibreur CH à la fréquence $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance) avec les intensités $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = \pi/4$]. Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

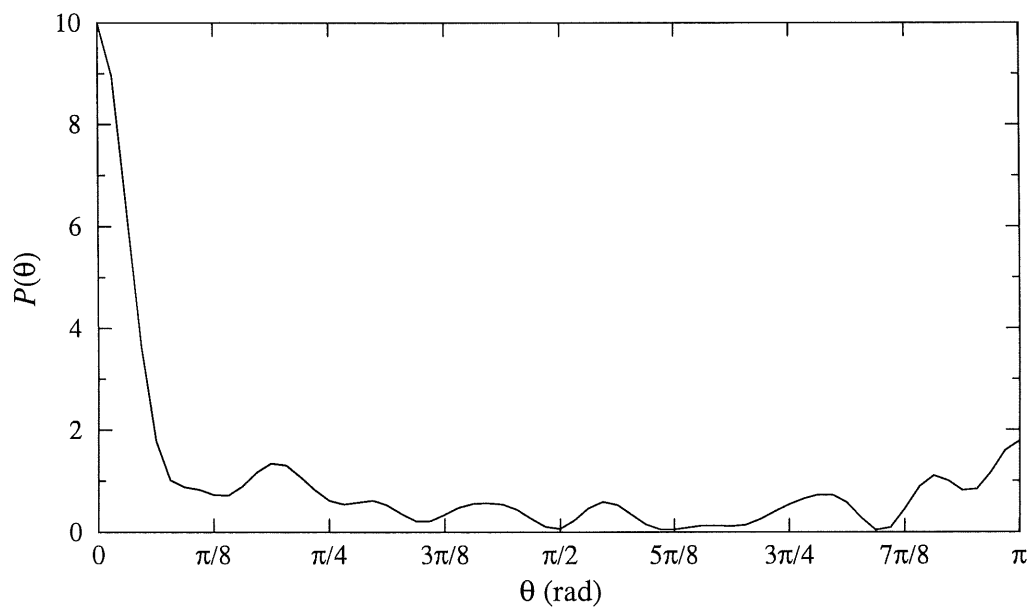


Figure 3.25: Distribution angulaire pour le vibreur CH à $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance) avec les intensités $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$, $[\gamma = 0,5, \phi = \pi/4]$, à $t = 2,52 \text{ ps}$.

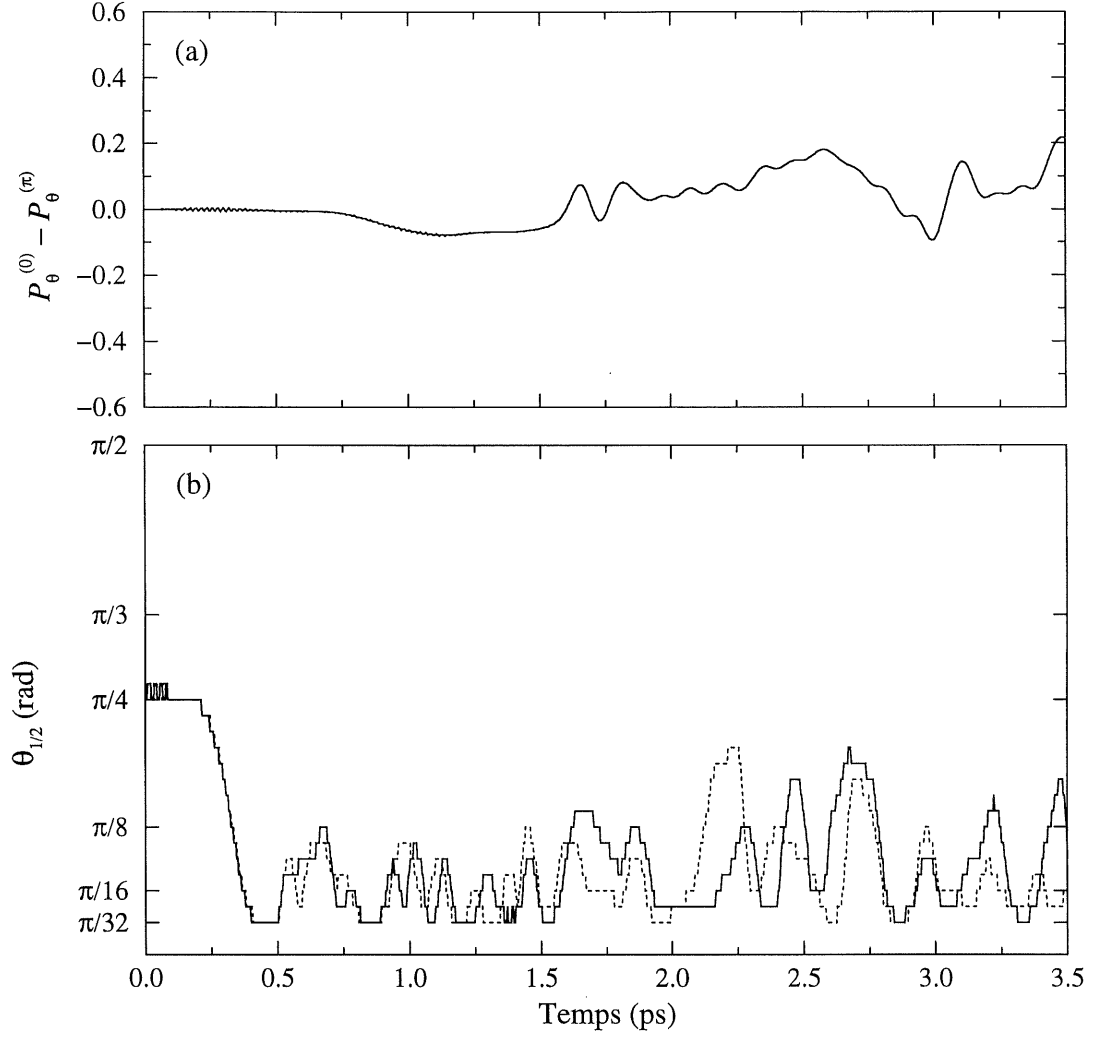


Figure 3.26: (a) Différence de probabilités $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ et (b) $\theta_{1/2}^{(0)}$ (trait plein) et $\theta_{1/2}^{(\pi)}$ (pointillé) pour le vibrateur CH à la fréquence $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance) avec les intensités $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = \pi/3$]. Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

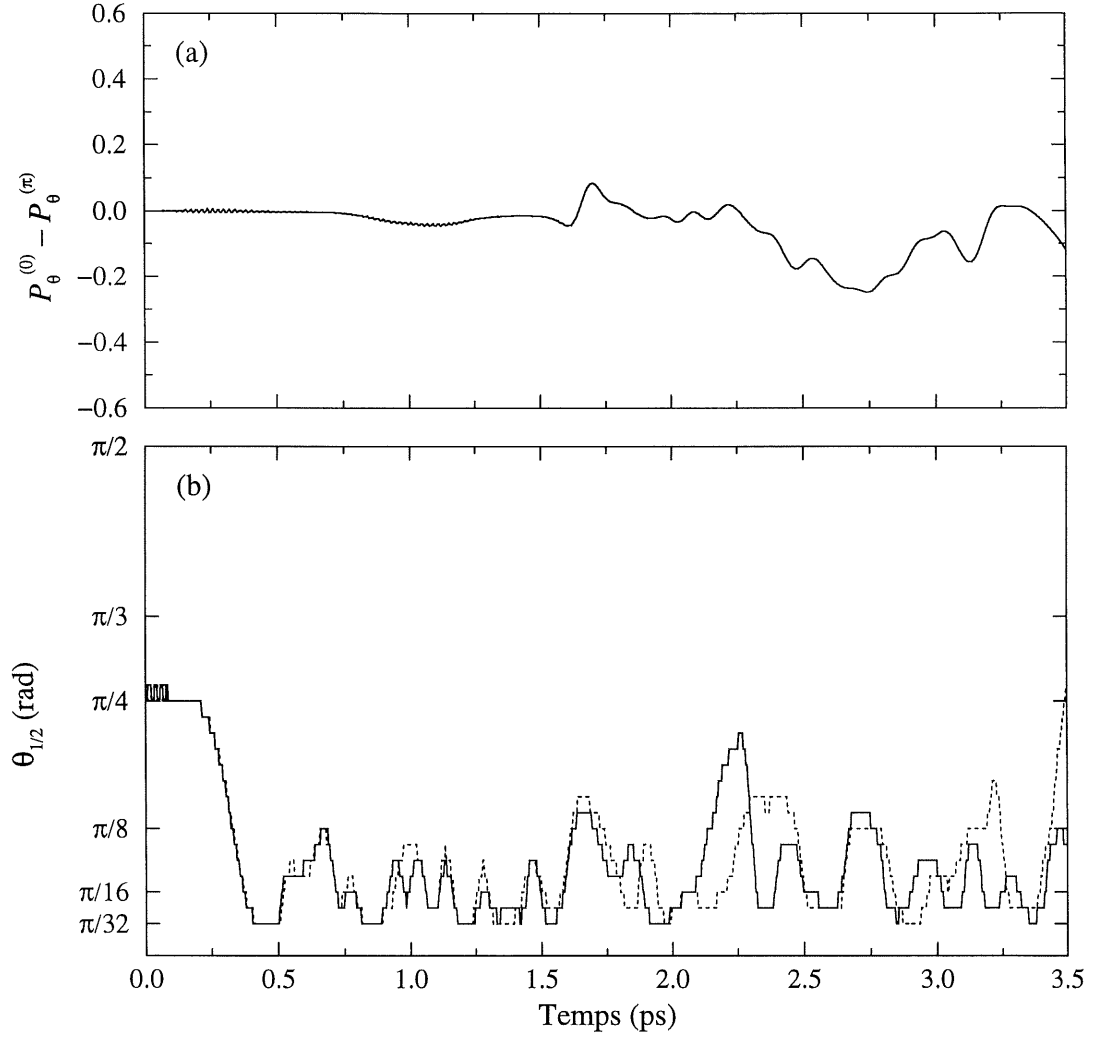


Figure 3.27: (a) Différence de probabilités $\mathcal{P}_{\theta}^{(0)} - \mathcal{P}_{\theta}^{(\pi)}$ et (b) $\theta_{1/2}^{(0)}$ (trait plein) et $\theta_{1/2}^{(\pi)}$ (pointillé) pour le vibrateur CH à la fréquence $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance) avec les intensités $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = \pi/2$]. Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

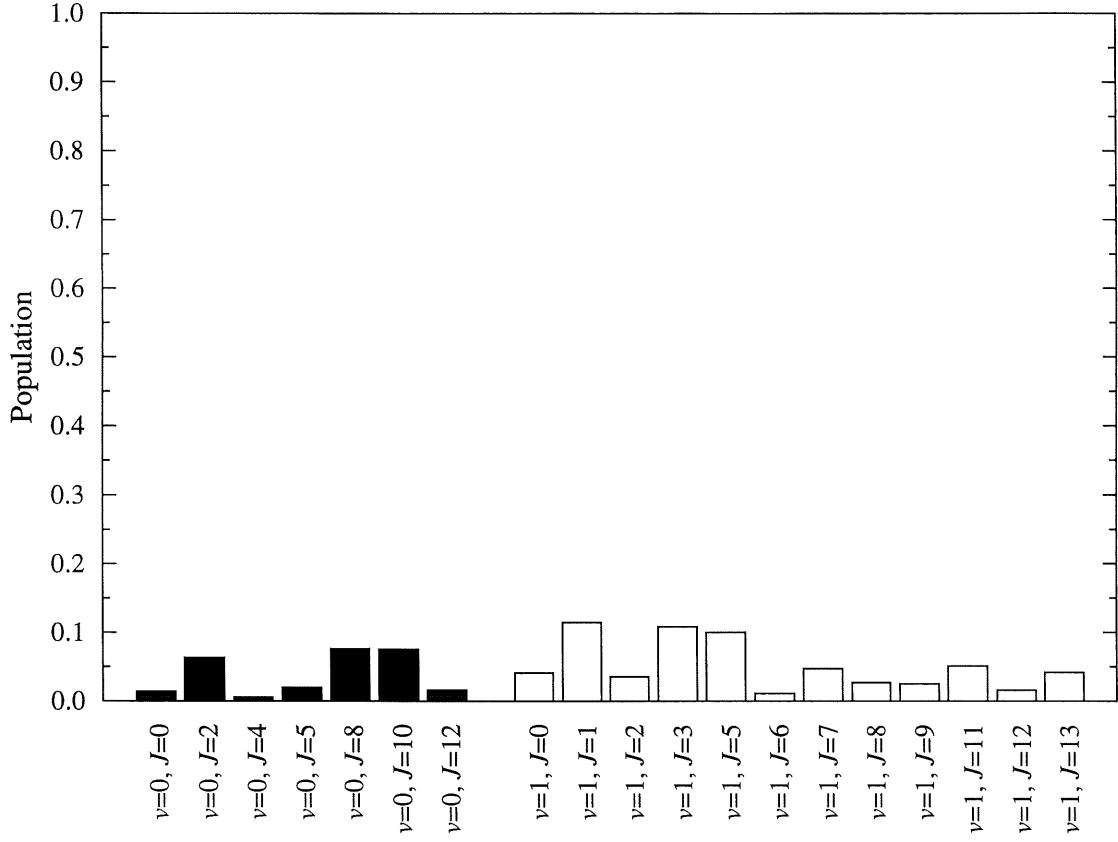


Figure 3.28: Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser ($t > 1,7$ ps) pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = \pi/2$]. Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

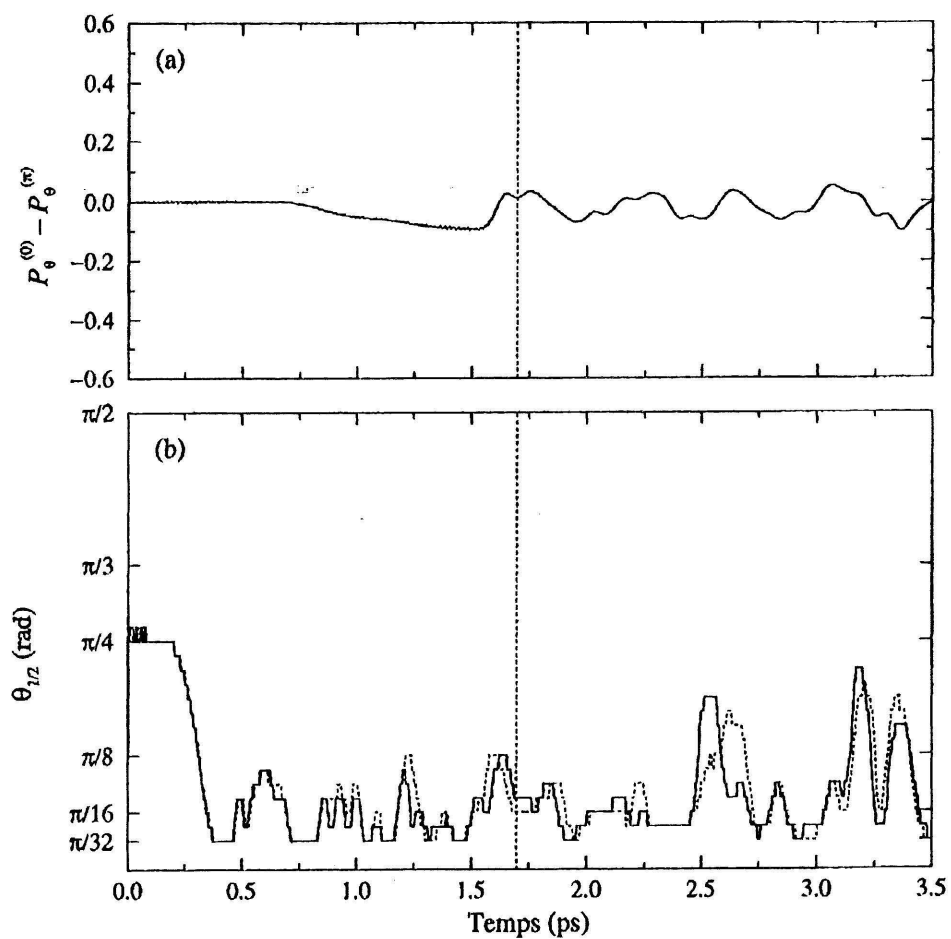


Figure 3.29: (a) Différence de probabilités $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ et (b) $\theta_{1/2}^{(0)}$ (trait plein) et $\theta_{1/2}^{(\pi)}$ (pointillé) pour HCN à la fréquence $2\hbar\omega = 3352,8 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 2$) avec les intensités $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = \pi/2$]. Durée totale de l'impulsion: $t_i = 1,7 \text{ ps}$.

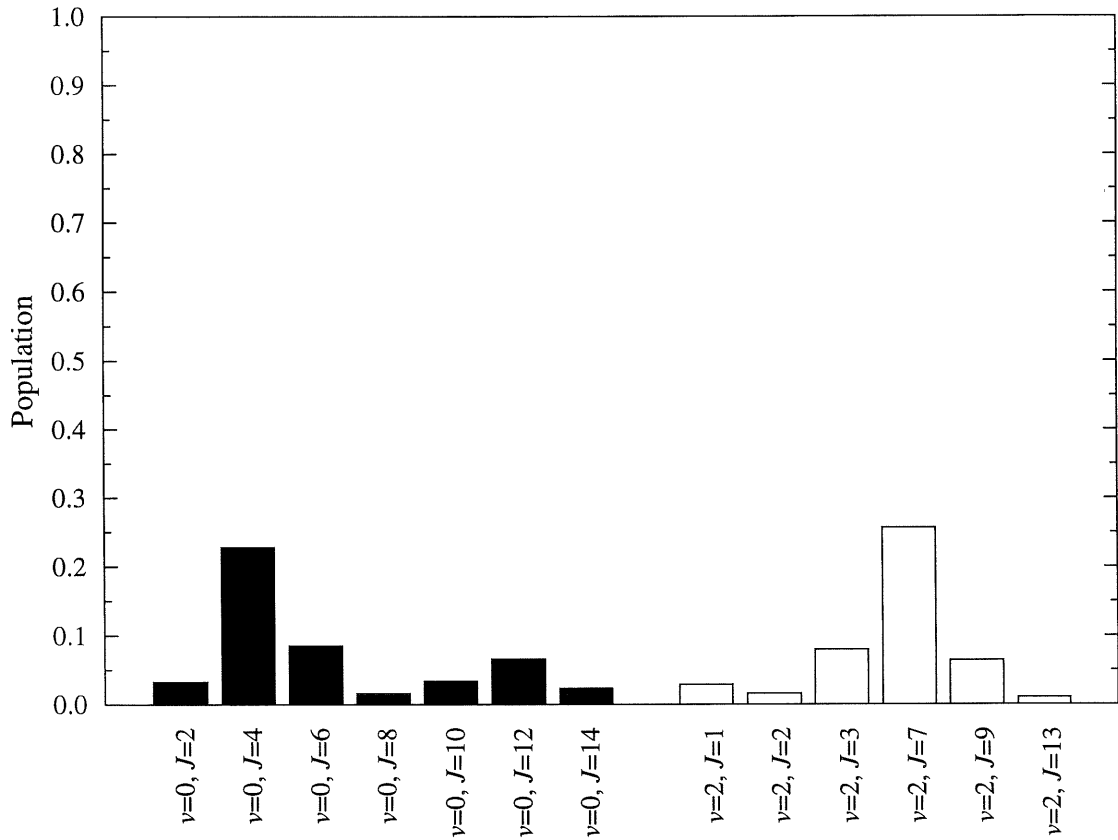


Figure 3.30: Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser ($t > 1,7$ ps) pour HCN, $2\hbar\omega = 3352,8 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 2$), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = \pi/2$]. Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

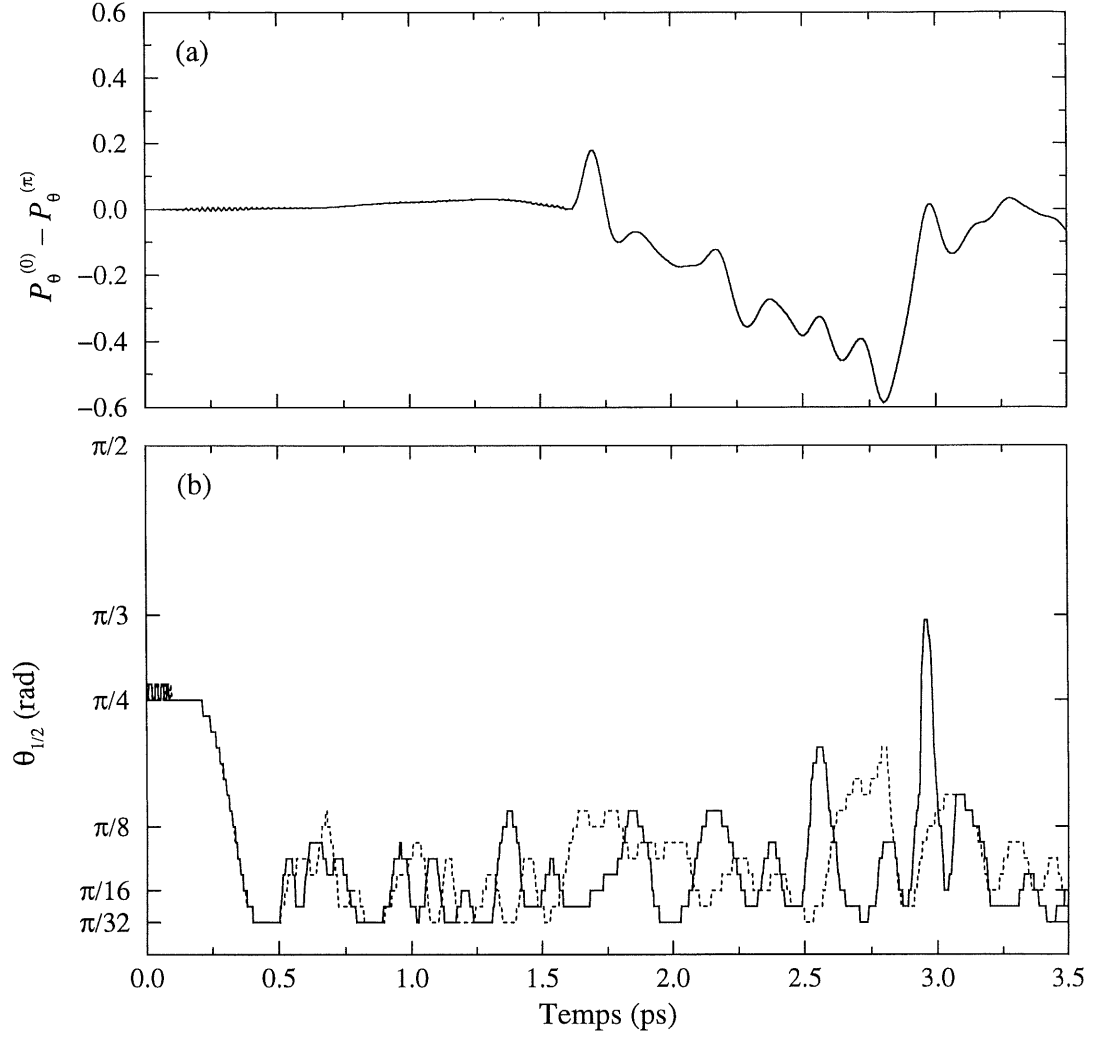


Figure 3.31: (a) Différence de probabilités $\mathcal{P}_{\theta}^{(0)} - \mathcal{P}_{\theta}^{(\pi)}$ et (b) $\theta_{1/2}^{(0)}$ (trait plein) et $\theta_{1/2}^{(\pi)}$ (pointillé) pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance), $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = \pi$]. Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

suffisant pour orienter une molécule. Il faut y ajouter la condition de résonance, de telle sorte que coïncident des transitions à un photon *via* le moment dipolaire permanent et des transitions à deux photons *via* la polarisabilité. Ceci permet un mélange de parité des fonctions angulaires qui seul peut résulter en une asymétrie de la distribution angulaire de la molécule. Cependant, cette dernière n'est jamais observée pendant la durée de l'impulsion: ce n'est qu'une fois les lasers éteints que nous pouvons voir la molécule s'orienter. Il est intéressant de noter qu'un comportement similaire est retrouvé dans l'étude du contrôle cohérent de l'orientation de NO par Vrakking et Stolte [90]. Bien que ces auteurs indiquent la possibilité d'orienter la molécule en présence du laser, leurs résultats montrent plutôt une faible orientation pendant l'impulsion, avec une oscillation périodique plus forte une fois le laser éteint. L'absence d'orientation pendant l'impulsion semble être une propriété tenace.

L'orientation de la molécule ne peut provenir que de l'interaction de μ_0 avec le champ, puisque la polarisabilité n'intervient qu'avec le carré du champ, donc est insensible à son asymétrie de part et d'autre de zéro. Nous savons aussi, par le modèle classique développé à la section 2.1, que la contribution du moment dipolaire permanent diminue avec une augmentation de la fréquence, à cause de la moyenne nulle de $\mu_0 \mathcal{E}$ sur un cycle optique. Il est peut-être possible d'orienter la molécule en diminuant la fréquence du laser, permettant ainsi à la molécule d'avoir le temps de mieux "suivre" l'oscillation asymétrique du champ. Pour tester cette hypothèse, nous avons fait un calcul à plus basse fréquence. Nous avons choisi $\hbar\omega = 315 \text{ cm}^{-1}$, valeur tirée de l'équation (2.15) à laquelle les couplages par le moment dipolaire permanent et par la polarisabilité sont de la même grandeur. Pour conserver l'adiabaticité (vis-à-vis de la fréquence du laser) de la montée de l'impulsion, nous avons pris $t_0 = 1,0 \text{ ps}$ pour une durée totale de l'impulsion de $t_t = 3,0 \text{ ps}$. Le résultat, présenté à la figure 3.32, montre que, pendant l'impulsion, la molécule suit

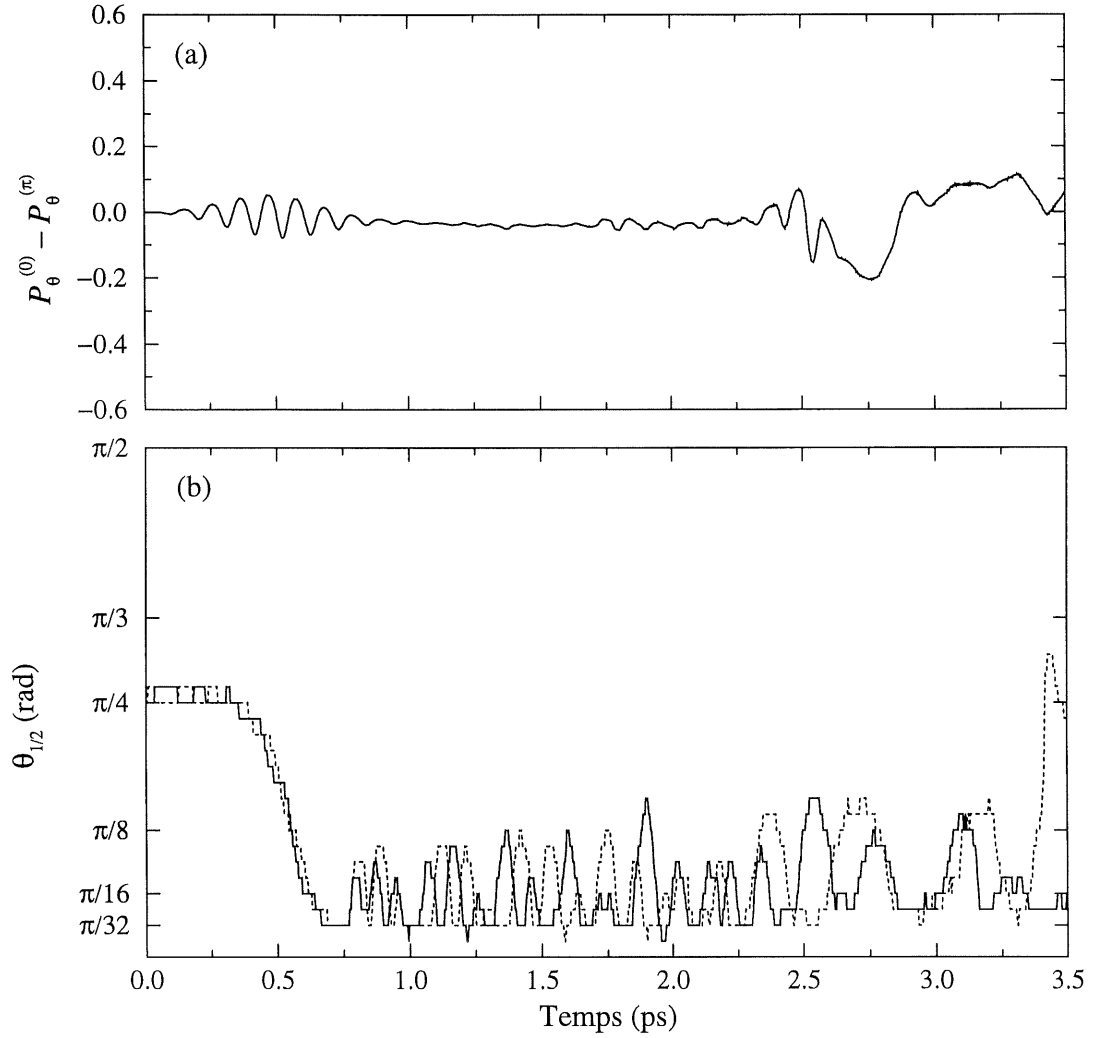


Figure 3.32: (a) Différence de probabilités $\mathcal{P}_{\theta}^{(0)} - \mathcal{P}_{\theta}^{(\pi)}$ et (b) $\theta_{1/2}^{(0)}$ (trait plein) et $\theta_{1/2}^{(\pi)}$ (pointillé) pour le vibreur CH, $2\hbar\omega = 315 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{I}^{(\omega)} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\mathcal{I}^{(2\omega)} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [$\gamma = 0,5$, $\phi = 0$]. Durée totale de l'impulsion: $t_t = 3,0 \text{ ps}$.

effectivement l'oscillation du champ, de la même manière que nous l'observons avec un seul laser, en raison de ce que nous avons appelé "l'asymétrie instantanée" du champ. La variation de la valeur de $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ est ici plus importante, mais les écarts restent égaux en valeur absolue par rapport à 0, *i. e.* la molécule passe autant de temps à pointer dans une direction que dans l'autre. Peut-être faut-il considérer que, puisque l'intégrale de $\mathcal{E}(t)$ est toujours nulle sur un cycle, la molécule ne voit pas dans l'ensemble un champ asymétrique.

Quant à l'orientation que nous observons après l'extinction du laser, elle est brève, la molécule ne conservant pas de direction particulière dans son évolution en l'absence de champ. Le fait de varier l'intensité ou la durée de l'impulsion n'affecte pas de façon notable ces résultats.

Il semble y avoir une relation entre l'asymétrie du champ et celle de la distribution angulaire de la molécule, les conditions "optimales" $\gamma = 0,5$ et $\phi = 0$ [voir équation (3.2)] menant à la plus forte dissymétrie. La phase ϕ agit en plus sur les interférences entre les deux voies de transitions, $\mu_0\mathcal{E}$ et $\alpha\mathcal{E}^2$, puisque nous observons une disparition presque complète des transitions résonantes à deux photons dans le cas de HCN avec $\phi = \pi/2$.

CHAPITRE 4

TRAITEMENT FLOQUET HAUTE FRÉQUENCE

Pour tenter de mieux comprendre les résultats obtenus dans les chapitres précédents pour l'alignement et l'orientation, nous allons transposer notre modèle dans le cadre indépendant du temps par la théorie de Floquet [91,92], applicable à des systèmes périodiques. Dans un premier temps, nous allons donc faire abstraction de la dépendance temporelle due à l'enveloppe du champ et considérer un laser continu, soit, au lieu de l'équation (1.19), un champ de la forme $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \sin(\omega t)$.¹ Nous utiliserons l'approximation haute fréquence développée par Keller [93] qui fait référence au formalisme de Guérin [94–96] pour la théorie de Floquet. Toujours suivant Keller, nous ajouterons une approximation adiabatique au cadre Floquet pour pouvoir traiter le cas d'un laser pulsé.

4.1 Approche Floquet

Nous commençons en reprenant ici les aspects principaux de la théorie de Floquet et en introduisant le formalisme de Guérin que nous utiliserons par la suite.

Nous avons un hamiltonien, équation (1.1), qui présente une périodicité temporelle liée à la fréquence du laser:

$$\hat{H}(\mathbf{x}, t + \frac{2\pi}{\omega}) = \hat{H}(\mathbf{x}, t) \quad (4.1)$$

¹Le changement de phase ($\cos \rightarrow \sin$) opéré en même temps, dans le but de suivre le même développement qu'à la référence [93], est sans conséquence sur les résultats et leur comparaison avec ceux obtenus précédemment.

dont nous désirons connaître l'opérateur d'évolution $\hat{U}(\mathbf{x}, t)$ défini par

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(\mathbf{x}, t) = \hat{H}(\mathbf{x}, t) \hat{U}(\mathbf{x}, t) \quad (4.2)$$

La variable \mathbf{x} représente l'ensemble des variables internes et spatiales de la molécule (soit, pour notre modèle de la molécule HCN, R , r et θ et φ). Le théorème de Floquet permet de transformer un problème périodiquement dépendant du temps en un problème indépendant du temps. Pour ce faire, nous passons de l'espace \mathcal{H} , dans lequel notre fonction d'onde physique $\Psi(\mathbf{x}, t)$ est définie, à l'espace étendu \mathcal{K} , produit tensoriel

$$\mathcal{K} = \mathcal{H} \otimes \mathcal{L}^2 \quad (4.3)$$

où \mathcal{L}^2 est l'espace des fonctions 2π périodiques de carré sommables de la variable $\tau \equiv \omega t$, avec le produit scalaire correspondant

$$\langle f | g \rangle_\tau = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f^*(\tau) g(\tau) d\tau \quad (4.4)$$

Le théorème de Floquet nous permet de définir l'hamiltonien de Floquet, ou opérateur quasi-énergie, dans l'espace \mathcal{K} :

$$\hat{K}(\mathbf{x}, \tau) = \hat{H}(\mathbf{x}, \tau) - i\hbar\omega \frac{\partial}{\partial \tau} \quad (4.5)$$

duquel nous obtenons l'opérateur d'évolution $\hat{U}(\mathbf{x}, t)$ par la relation

$$\hat{U}(\mathbf{x}, t) = \hat{T}_t \exp \left[-i\hat{K}(\mathbf{x}, \tau) \frac{t}{\hbar} \right] \quad (4.6)$$

avec \hat{T}_t l'opérateur de Koopman:

$$\hat{T}_t = \exp \left(\omega t \frac{\partial}{\partial \tau} \right) \quad (4.7)$$

Pour connaître l'évolution en temps d'une fonction d'onde initiale (dans l'espace physique) $\Psi_0(\mathbf{x}) \equiv \Psi(\mathbf{x}, t = 0)$, nous commençons par exprimer celle-ci sur la base complète des fonctions propres de $\hat{K}(\mathbf{x}, \tau)$,

$$\hat{K}(\mathbf{x}, \tau) \psi_n(\mathbf{x}, \tau) = \lambda_n \psi_n(\mathbf{x}, \tau) \quad (4.8)$$

(avec les valeurs propres λ_n discrètes, puisque que nous ne considérons ici que des états liés) comme

$$\tilde{\Psi}_0(\mathbf{x}, \tau) = \sum_n c_n \psi_n(\mathbf{x}, \tau) \quad (4.9)$$

avec les coefficients c_n obtenus par

$$c_n = \langle \psi_n | \Psi_0 \otimes \mathbf{1} \rangle_K \quad (4.10)$$

où nous avons fait passer trivialement la fonction $\Psi_0(\mathbf{x})$ dans l'espace étendu en effectuant le produit tensoriel avec la fonction constante $f(\tau) = 1$. Toujours dans l'espace étendu, nous obtenons ensuite la fonction d'onde $\tilde{\Psi}(\mathbf{x}, \tau, t)$ au temps t :

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}(\mathbf{x}, \tau, t) &= \exp \left[-i \hat{K}(\mathbf{x}, \tau) \frac{t}{\hbar} \right] \tilde{\Psi}_0(\mathbf{x}, \tau) \\ &= \sum_n c_n \psi_n(\mathbf{x}, \tau) e^{-i \lambda_n t / \hbar} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Nous retrouvons finalement la fonction d'onde dans l'espace physique par la relation (4.6), *i. e.*

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \hat{T}_t \tilde{\Psi}(\mathbf{x}, \tau, t) \quad (4.12)$$

L'équation (4.11) fait clairement apparaître l'intérêt de la méthode de Floquet: l'évolution temporelle d'une fonction d'onde est maintenant très simple puisque l'hamiltonien est indépendant du temps.

Dans le développement (4.9), nous pouvons choisir les coefficients c_n des fonctions $\psi_n(\mathbf{x}, \tau)$ de telle sorte que les quasi-énergies λ_n soient toutes dans l'intervalle $[0, \hbar\omega[$, dite première zone de Brillouin. Cela est possible grâce à la propriété suivante de $\hat{K}(\mathbf{x}, \tau)$: si $\psi_m(\mathbf{x}, \tau)$ est une fonction propre de $\hat{K}(\mathbf{x}, \tau)$ avec une valeur propre λ_m , alors $\psi_m(\mathbf{x}, \tau) e^{il\tau}$ est aussi une fonction propre, avec une valeur propre associée $\lambda_m + l\hbar\omega$, *i. e.*

$$\hat{K}(\mathbf{x}, \tau) \psi_m(\mathbf{x}, \tau) e^{il\tau} = (\lambda_m + l\hbar\omega) \psi_m(\mathbf{x}, \tau) e^{il\tau} \quad (4.13)$$

Il est donc possible de choisir nos fonctions ψ_n de telle sorte que, si la quasi-énergie de ψ_m est hors du domaine $[0, \hbar\omega[$, nous prendrons alors pour ψ_n la fonction correspondante $\psi_m e^{il\tau}$ avec $l \neq 0$, afin que la nouvelle valeur propre réponde aux inégalités

$$0 \leq (\lambda_m + l\hbar\omega) < \hbar\omega \quad (4.14)$$

Comme nous pouvons ainsi exprimer la fonction d'onde au temps $t = 0$ dans une seule zone de Brillouin, il suit de l'équation (4.11) que cette unique zone de Brillouin est suffisante pour décrire la dynamique complète du système.

4.2 Approximation haute fréquence

Nous allons maintenant appliquer une approximation haute fréquence pour nous permettre de trouver les états propres de l'hamiltonien de Floquet. Nous allons séparer les variables en deux catégories, “rapides” et “lentes”. En quelque sorte, nous allons faire une séparation de type Born-Oppenheimer et traiter les variables rapides en prenant les variables lentes comme paramètres (comme pour le calcul de fonctions d'onde électroniques où l'on utilise des valeurs fixes pour les distances internucléaires), puis regarder l'évolution des variables lentes dans l'hamiltonien effectif résultant (comme pour les noyaux se déplaçant dans un potentiel électronique). Dans notre cas, $\tau \equiv \omega t$ sera considéré rapide (d'où l'appellation *haute fréquence*, la “rapidité” de τ étant due à l'oscillation rapide du champ) et les variables désignées \mathbf{x} et représentant la rotation, comme lentes (bien sûr, pour une molécule, \mathbf{x} contiendra aussi les variables internes décrivant la vibration de la molécule; nous verrons à la section 4.3 comment nous pouvons tenir compte de ces variables sans pour autant assumer qu'elles soient lentes par rapport à la fréquence du champ, donc permettant l'application à des lasers du domaine de l'infrarouge).

À partir de l'hamiltonien

$$\hat{H}(\mathbf{x}, \tau) = \hat{T}_{\mathbf{x}} + \tilde{V}(\mathbf{x}) + W(\mathbf{x}, \tau) \quad (4.15)$$

analogue à celui donné à l'équation (1.29), nous obtenons l'hamiltonien de Floquet

$$\begin{aligned} \hat{K}(\mathbf{x}, \tau) &= \hat{H}(\mathbf{x}, \tau) - i\hbar\omega \frac{\partial}{\partial \tau} \\ &= \hat{K}_0(\tau; \mathbf{x}) + \hat{H}_{\mathbf{x}}(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (4.16)$$

que nous avons séparé en une partie "lente", *i. e.*

$$\hat{H}_{\mathbf{x}}(\mathbf{x}) = \hat{T}_{\mathbf{x}} + \tilde{V}(\mathbf{x}) \quad (4.17)$$

regroupant l'ensemble des opérateurs cinétiques et potentiels des variables \mathbf{x} , et une partie "rapide"

$$\hat{K}_0(\tau; \mathbf{x}) = W(\mathbf{x}, \tau) - i\hbar\omega \frac{\partial}{\partial \tau} \quad (4.18)$$

où nous notons l'introduction de \mathbf{x} comme paramètre de \hat{K}_0 par le point-virgule. $W(\mathbf{x}, \tau)$ est un opérateur 2π périodique, $W(\mathbf{x}, \tau + 2\pi) = W(\mathbf{x}, \tau)$, de valeur moyenne nulle,

$$\int_0^{2\pi} W(\mathbf{x}, \tau) d\tau = 0 \quad (4.19)$$

qui est associé à l'interaction molécule-champ.

L'équation propre de $\hat{K}_0(\tau; \mathbf{x})$, *i. e.*

$$\hat{K}_0(\tau; \mathbf{x}) \chi_l(\tau; \mathbf{x}) = \varepsilon_l(\mathbf{x}) \chi_l(\tau; \mathbf{x}) \quad (4.20)$$

se résout facilement pour donner les vecteurs propres

$$\chi_l(\tau; \mathbf{x}) = \exp \left\{ -i \left[g(\mathbf{x}, \tau) - \frac{\varepsilon_l(\mathbf{x})}{\hbar\omega} \tau \right] \right\} \quad (4.21)$$

où nous avons

$$g(\mathbf{x}, \tau) = \frac{1}{\hbar\omega} \int^\tau W(\mathbf{x}, \beta) d\beta \quad (4.22)$$

$g(\mathbf{x}, \tau)$ étant choisi de manière à avoir une moyenne nulle sur un cycle optique [voir équation (4.19)]. Les valeurs propres s'expriment selon

$$\varepsilon_l = l\hbar\omega \quad (4.23)$$

et nous retrouvons

$$\chi_l(\tau; \mathbf{x}) = e^{-ig(\mathbf{x}, \tau)} e^{il\tau} \quad (4.24)$$

On notera que ε_l ne dépend pas de la variable \mathbf{x} . Suivant l'esprit de l'approximation de Born-Oppenheimer, tel que décrit ci-haut, nous allons utiliser ces fonctions propres $\chi_l(\tau; \mathbf{x})$ comme base pour développer les fonctions propres ψ_n de l'opérateur de Floquet $\hat{K}(\mathbf{x}, \tau)$:

$$\psi_n(\mathbf{x}, \tau) = \sum_{l'} \xi_{n,l'}(\mathbf{x}) \chi_{l'}(\tau; \mathbf{x}) \quad (4.25)$$

avec les fonctions-coefficients $\xi_{n,l'}(\mathbf{x})$ à déterminer. En reportant ce résultat dans l'équation propre (4.8), pour $\hat{K}(\mathbf{x}, \tau)$ donné en (4.16), et en prenant le produit scalaire en τ avec $\langle \chi_l |$, nous obtenons les équations couplées

$$\left[\langle \chi_l | \hat{T}_{\mathbf{x}} | \chi_l \rangle_{\tau} + \tilde{V}(\mathbf{x}) + l\hbar\omega - \lambda_n \right] \xi_{n,l}(\mathbf{x}) = - \sum_{l' \neq l} \langle \chi_l | \hat{T}_{\mathbf{x}} | \chi_{l'} \rangle_{\tau} \xi_{n,l'}(\mathbf{x}) \quad (4.26)$$

avec $\langle \chi_l | \hat{T}_{\mathbf{x}} | \chi_{l'} \rangle_{\tau}$ un opérateur dans l'espace \mathcal{H} (et non un scalaire). L'approximation haute fréquence implique que les $\chi_l(\tau; \mathbf{x})$ ont une variation lente en fonction de \mathbf{x} . Nous négligeons alors les couplages cinétiques en \mathbf{x} qui apparaissent du côté droit de l'égalité (4.26) (*i. e.* la somme $\sum_{l' \neq l}$):

$$\left[\langle \chi_l | T_{\mathbf{x}} | \chi_l \rangle_{\tau} + \tilde{V}(\mathbf{x}) + l\hbar\omega - \lambda_n^{\text{HF}} \right] \xi_{n,l}^{\text{HF}}(\mathbf{x}) = \left[\hat{H}_l^{\text{HF}}(\mathbf{x}) + l\hbar\omega - \lambda_n^{\text{HF}} \right] \xi_{n,l}^{\text{HF}}(\mathbf{x}) = 0 \quad (4.27)$$

où nous avons défini

$$\hat{H}_l^{\text{HF}}(\mathbf{x}) = \langle \chi_l | T_{\mathbf{x}} | \chi_l \rangle_{\tau} + \tilde{V}(\mathbf{x}) \quad (4.28)$$

et dénoté par HF les termes affectés par l'approximation haute fréquence. Nous remarquons que la solution pour $l = 0$, *i. e.* $\xi_n^{\text{HF}}(\mathbf{x}) \equiv \xi_{n,l=0}^{\text{HF}}(\mathbf{x})$ obtenue par

$$\hat{H}^{\text{HF}}(\mathbf{x}) \xi_n^{\text{HF}}(\mathbf{x}) = \left[\langle \chi_0 | T_{\mathbf{x}} | \chi_0 \rangle_{\tau} + \tilde{V}(\mathbf{x}) \right] \xi_n^{\text{HF}}(\mathbf{x}) = \lambda_n^{\text{HF}} \xi_n^{\text{HF}}(\mathbf{x}) \quad (4.29)$$

est aussi solution de l'équations (4.27) pour $l \neq 0$.

En résumé, nous retrouvons, dans l'approximation haute fréquence,

$$\hat{K}(\mathbf{x}, \tau) \simeq \hat{K}^{\text{HF}}(\mathbf{x}, \tau) = \sum_l |\chi_l\rangle_\tau \left[\hat{H}^{\text{HF}}(\mathbf{x}) + l\hbar\omega \right] {}_\tau\langle\chi_l| \quad (4.30)$$

soit une représentation diagonale par bloc de l'opérateur de Floquet, chaque bloc correspondant à un état propre de $\hat{K}_0(\tau; \mathbf{x})$. Les fonctions propres de $\hat{K}^{\text{HF}}(\mathbf{x}, \tau)$ peuvent donc se factoriser:

$$\begin{aligned} \psi_{n,l}^{\text{HF}}(\mathbf{x}, \tau) &= \xi_n^{\text{HF}}(\mathbf{x}) \chi_l(\tau; \mathbf{x}) \\ &= \xi_n^{\text{HF}}(\mathbf{x}) \chi_0(\tau; \mathbf{x}) e^{il\tau} \end{aligned} \quad (4.31)$$

avec les valeurs propres associées $\lambda_n^{\text{HF}} + l\hbar\omega$. Tant que l'approximation est valide, nous nous attendons à ce que non seulement l'espacement entre ces valeurs propres mais qu'aussi toute l'étendue de celles-ci nécessaire au calcul de l'évolution temporelle de la fonction d'onde restent petits devant $\hbar\omega$, l'espacement entre zones de Brillouin. Reprenant l'argument de la section 4.1, nous voyons alors que les valeurs propres attendues pour l donné seront toutes à l'intérieur d'une zone de Brillouin, donc représente un ensemble de fonctions suffisant pour décrire toute la dynamique. Nous pouvons faire une identification entre zone de Brillouin et fonctions propres de $\hat{K}_0(\tau; \mathbf{x})$ et la première zone avec $l = 0$ sera suffisante pour décrire complètement la dynamique rotationnelle (le spectre de $\hat{K}(\mathbf{x}, \tau)$ étant discret).

Dans le cadre de l'approximation haute fréquence, pour l'opérateur d'évolution dans l'espace étendu, *i. e.*

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}^{\text{HF}} = \hat{K}^{\text{HF}} \hat{U}^{\text{HF}} \quad (4.32)$$

nous trouvons

$$\hat{U}^{\text{HF}}(t, \mathbf{x}, \tau) = \sum_l |\chi_l\rangle_\tau \exp \left[-\frac{it}{\hbar} \left(\hat{H}^{\text{HF}}(\mathbf{x}) + l\hbar\omega \right) \right] {}_\tau\langle\chi_l| \quad (4.33)$$

Suivant l'équation (4.9), nous obtenons comme fonction d'onde initiale dans l'espace étendu:

$$\begin{aligned}\tilde{\Psi}_0^{\text{HF}}(\mathbf{x}, \tau) &= \sum_m c_m \psi_m^{\text{HF}}(\mathbf{x}, \tau) \\ &= \sum_m c_m \xi_m^{\text{HF}}(\mathbf{x}) \chi_0(\tau; \mathbf{x}) \\ &= \tilde{\xi}^{\text{HF}}(\mathbf{x}) \chi_0(\tau; \mathbf{x})\end{aligned}\quad (4.34)$$

avec

$$\tilde{\xi}^{\text{HF}}(\mathbf{x}) \equiv \sum_m c_m \xi_m^{\text{HF}}(\mathbf{x}) \quad (4.35)$$

impliquant

$$c_m = \langle \xi_m^{\text{HF}} | \tilde{\xi}^{\text{HF}} \rangle_{\mathbf{x}} \quad (4.36)$$

Nous pouvons maintenant trouver la fonction $\tilde{\Psi}(\mathbf{x}, \tau, t)$ à un temps t quelconque en utilisant l'équation (4.33):

$$\begin{aligned}\tilde{\Psi}(\mathbf{x}, \tau, t) &\simeq \hat{U}^{\text{HF}}(t, \mathbf{x}, \tau) \tilde{\Psi}_0^{\text{HF}}(\mathbf{x}, \tau) \\ &= \sum_l |\chi_l\rangle_{\tau} \exp \left[-\frac{it}{\hbar} \left(\hat{H}^{\text{HF}}(\mathbf{x}) + l\hbar\omega \right) \right] \tilde{\xi}^{\text{HF}}(\mathbf{x}) \langle \chi_l | \chi_0 \rangle_{\tau} \\ &= |\chi_0\rangle_{\tau} \exp \left[-\frac{it}{\hbar} \hat{H}^{\text{HF}}(\mathbf{x}) \right] \tilde{\xi}^{\text{HF}}(\mathbf{x}) \\ &= \exp[-ig(\mathbf{x}, \tau)] \exp \left[-\frac{it}{\hbar} \hat{H}^{\text{HF}}(\mathbf{x}) \right] \tilde{\xi}^{\text{HF}}(\mathbf{x})\end{aligned}\quad (4.37)$$

où nous avons employé, à la dernière ligne, le résultat (4.24). Nous obtenons donc la fonction d'onde physique $\Psi(\mathbf{x}, t)$ dans l'approximation haute fréquence:

$$\Psi(\mathbf{x}, t) \simeq \hat{T}_t \tilde{\Psi}^{\text{HF}}(\mathbf{x}, \tau, t) = \exp[-ig(\mathbf{x}, \omega t)] \exp \left[-\frac{it}{\hbar} \hat{H}^{\text{HF}}(\mathbf{x}) \right] \tilde{\xi}^{\text{HF}}(\mathbf{x}) \quad (4.38)$$

Pour obtenir la fonction d'onde dans l'espace physique au temps t , il suffit donc de propager la fonction initiale $\tilde{\xi}^{\text{HF}}(\mathbf{x})$ avec l'opérateur d'évolution associé à l'hamiltonien $\hat{H}^{\text{HF}}(\mathbf{x})$, puis de multiplier par le facteur de phase $e^{-ig(\mathbf{x}, \omega t)}$.

4.2.1 Approximation adiabatique

Nous avons considéré jusqu'à présent dans ce chapitre un laser continu, ce qui nous a permis d'avoir un hamiltonien périodique en temps dont l'évolution temporelle est obtenue en faisant appel au théorème de Floquet. Nous allons maintenant sortir de ce cadre strict et voir comment nous pouvons passer au cas des lasers pulsés que nous avons employés dans les chapitres précédents. L'équation décrivant le champ devient alors

$$\mathcal{E}(t) = f(t)\mathcal{E}_0 \sin(\omega t) \quad (4.39)$$

où nous avons ajouté une enveloppe temporelle à l'amplitude, à la manière de l'équation (1.19). Nous allons nous mettre dans la condition d'adiabaticité, c'est-à-dire que $f(t)$ aura une variation lente en temps face à l'oscillation du champ ou, en l'occurrence, pour une enveloppe de la forme (1.20), que t_0 sera long vis-à-vis la période du champ $2\pi/\omega$. Ceci entraîne une dépendance explicite en temps, et non plus seulement périodique, pour $W(\mathbf{x}, \tau, t)$ et, par suite de l'équation (4.22), pour $g(\mathbf{x}, \tau, t)$. De même, par généralité, nous considérons $\hat{H}^{\text{HF}}(\mathbf{x}, t)$ dépendant du temps. Nous retrouvons, comme à l'équation (4.20),

$$\hat{K}_0(\tau; \mathbf{x}, t)\chi_l(\tau; \mathbf{x}, t) = \varepsilon_l(\mathbf{x})\chi_l(\tau; \mathbf{x}, t) \quad (4.40)$$

les valeurs et vecteurs propres toujours donnés par les équations (4.23) et (4.24), mais avec la fonction $g(\mathbf{x}, \tau, t)$ qui dépend maintenant du temps. L'opérateur d'évolution associé à $\hat{H}^{\text{HF}}(\mathbf{x}, t)$, *i. e.*

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}_0(\mathbf{x}, t) = \hat{H}^{\text{HF}}(\mathbf{x}, t)\hat{U}_0(\mathbf{x}, t) \quad (4.41)$$

nous permet d'écrire, dans l'approximation adiabatique où nous considérons que $\chi_l(\tau; \mathbf{x}, t)$ varie lentement dans le temps, l'opérateur d'évolution de l'hamiltonien de Floquet [équation (4.33)] comme

$$\hat{U}^{\text{HF}}(t, \mathbf{x}, \tau) = \sum_l |\chi_l(t)\rangle_\tau \hat{U}_0(\mathbf{x}, t) e^{il\omega t} {}_\tau\langle\chi_l(0)| \quad (4.42)$$

À l'instant $t = 0$ l'équation (4.34) nous donne

$$\tilde{\Psi}_0^{\text{HF}}(\mathbf{x}, \tau) = \tilde{\xi}^{\text{HF}}(\mathbf{x}) \chi_0(\tau; \mathbf{x}, t = 0) \quad (4.43)$$

Selon le théorème de Floquet, une seule zone de Brillouin est nécessaire pour décrire l'évolution temporelle du système. Comme nous sortons de ce cadre strictement périodique, un système initialement contenu au temps t dans une seule zone de Brillouin de $\hat{K}(\mathbf{x}, \tau, t)$ évoluera, de façon générale, au temps $t + \delta t$ dans plusieurs zones de Brillouin de $\hat{K}(\mathbf{x}, \tau, t + \delta t)$. Nous posons que, à cause de la variation lente de l'enveloppe du champ $f(t)$, à tout instant t une seule zone de Brillouin est ici nécessaire pour décrire la dynamique du système. Nous prenons alors la première zone de Brillouin de $\hat{K}(\mathbf{x}, \tau, t)$ et trouvons que l'évolution de la fonction d'onde s'écrit:

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}^{\text{HF}}(\mathbf{x}, \tau, t) &= \hat{U}^{\text{HF}}(t, \mathbf{x}, \tau) \tilde{\Psi}_0^{\text{HF}}(\mathbf{x}, \tau) \\ &= \exp[-ig(\mathbf{x}, \tau, t)] \hat{U}_0(\mathbf{x}, t) \tilde{\xi}^{\text{HF}}(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (4.44)$$

où nous avons utilisé l'identité (4.24). Suivant l'équation (4.38), nous retrouvons la fonction d'onde dans l'espace physique par:

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{x}, t) &\simeq \hat{T}_t \tilde{\Psi}^{\text{HF}}(\mathbf{x}, \tau, t) \\ &= \exp[-ig(\mathbf{x}, \omega t, t)] \hat{U}_0(\mathbf{x}, t) \tilde{\xi}^{\text{HF}}(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (4.45)$$

Or, à $t = 0$ le champ est nul et nous trouvons que $\tilde{\xi}^{\text{HF}}(\mathbf{x})$ est donné par $\Psi_0(\mathbf{x}) = \Psi(\mathbf{x}, t = 0)$. Nous avons par conséquent une recette simple pour obtenir $\Psi(\mathbf{x}, t)$ au temps t : il suffit de propager la fonction initiale $\Psi_0(\mathbf{x})$ avec l'opérateur d'évolution correspondant à $\hat{H}^{\text{HF}}(\mathbf{x}, t)$, puis de multiplier le résultat obtenu par le facteur de phase $\exp[-ig(\mathbf{x}, \omega t, t)]$.

4.2.2 Application au rotateur rigide

Le formalisme Floquet haute fréquence étant maintenant en place, nous allons procéder à son application au modèle du rotateur rigide. Dans ce cas, les coordonnées \mathbf{x} se résument à l'angle θ entre le vecteur polarisation du laser et l'axe du rotateur rigide (figure 1.1). Les éléments $\hat{T}_{\mathbf{x}}$, $\tilde{V}(\mathbf{x})$ et $W(\mathbf{x}, \tau)$ de l'hamiltonien (4.15) deviennent alors

$$B_0 \hat{T}_\theta = -B_0 \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (4.46)$$

$$\tilde{V}(\theta, t) = B_0 \frac{M^2}{\sin^2 \theta} - \hbar \omega [a_{\parallel}(t) \cos^2 \theta + a_{\perp}(t) \sin^2 \theta] \quad (4.47)$$

et

$$W(\theta, \tau, t) = -\hbar \omega p(t) \cos \theta \sin \tau + \hbar \omega [a_{\parallel}(t) \cos^2 \theta + a_{\perp}(t) \sin^2 \theta] \cos 2\tau \quad (4.48)$$

respectivement, avec

$$p(t) = \frac{\mu_0 \mathcal{E}_0(t)}{\hbar \omega}, \quad a_{\parallel, \perp}(t) = \frac{\alpha_{\parallel, \perp} \mathcal{E}_0^2(t)}{4 \hbar \omega} \quad (4.49)$$

où

$$\mathcal{E}_0(t) = f(t) \mathcal{E}_0 \quad (4.50)$$

$W(\theta, \tau, t)$ et $\tilde{V}(\theta)$ ont été définis à partir de $\hat{H}_{\text{laser}}(\mathbf{R}, \theta, \tau)$ [équation (1.17)] et $V'(\mathbf{R}, \theta)$ [équation (1.28)] de telle sorte que la condition (4.19) de moyenne nulle sur un cycle optique pour $W(\theta, \tau, t)$ soit respectée. Ceci nous permet de préciser la condition d'adiabaticité mentionnée à la section précédente: elle devient ici

$$\frac{dp(t)}{dt}, \frac{da(t)}{dt} \ll \omega \quad (4.51)$$

puisque la variation temporelle de l'enveloppe du champ se retrouve dans les termes p et a .

En remplaçant le résultat (4.48) dans l'équation (4.22), nous trouvons

$$g(\theta, \tau, t) = p(t) \cos \theta \cos \tau + \frac{1}{2} [a_{\parallel}(t) \cos^2 \theta + a_{\perp}(t) \sin^2 \theta] \sin 2\tau \quad (4.52)$$

Nous obtenons alors comme équivalent des équations couplées (4.26), les équations

$$\left[B_0 \langle \chi_l | \hat{T}_\theta | \chi_l \rangle_\tau + \tilde{V}(\theta) + l\hbar\omega - \lambda_n \right] \xi_{n,l}(\theta) = - \sum_{l' \neq l} \langle \chi_l | \hat{T}_\theta | \chi_{l'} \rangle_\tau \xi_{n,l'}(\theta) \quad (4.53)$$

que nous récrivons

$$\begin{aligned} \left[B_0 \langle \chi_l | \hat{T}_\theta | \chi_l \rangle_\tau + B_0 \frac{M^2}{\sin^2 \theta} - \hbar\omega (a_\parallel \cos^2 \theta + a_\perp \sin^2 \theta) + l\hbar\omega - \lambda_n \right] \xi_{n,l}(\theta) \\ = - \sum_{l' \neq l} \langle \chi_l | \hat{T}_\theta | \chi_{l'} \rangle_\tau \xi_{n,l'}(\theta) \end{aligned} \quad (4.54)$$

ou encore, en définissant $a = a_\parallel - a_\perp$,

$$\begin{aligned} \left[B_0 \langle \chi_l | \hat{T}_\theta | \chi_l \rangle_\tau + B_0 \frac{M^2}{\sin^2 \theta} + \hbar\omega a \sin^2 \theta + (l - a_\parallel) \hbar\omega - \lambda_n \right] \xi_{n,l}(\theta) \\ = - \sum_{l' \neq l} \langle \chi_l | \hat{T}_\theta | \chi_{l'} \rangle_\tau \xi_{n,l'}(\theta) \end{aligned} \quad (4.55)$$

où $a = a_\parallel - a_\perp$. Suite au calcul analytique des éléments de matrice de l'opérateur \hat{T}_θ , présenté à l'annexe C, les équations couplées deviennent:

$$\begin{aligned} \left[B_0 \hat{T}_\theta + B_0 \frac{M^2}{\sin^2 \theta} + \left(\hbar\omega a + B_0 \frac{p^2}{2} \right) \sin^2 \theta + B_0 \frac{a^2}{8} \sin^2 2\theta + (l - a_\parallel) \hbar\omega - \lambda_n \right] \xi_{n,l}(\theta) \\ = B_0 \left[-i \frac{pa}{4} \sin^2 \theta \cos \theta + ip \cos \theta + ip \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \xi_{n,l+1} \\ + B_0 \left[i \frac{pa}{4} \sin^2 \theta \cos \theta + ip \cos \theta + ip \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \xi_{n,l-1} \\ + B_0 \left[-\frac{p^2}{4} \sin^2 \theta - \frac{a}{2} \cos^2 \theta - \frac{a}{2} \cos 2\theta - \frac{a}{2} \sin 2\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \xi_{n,l+2} \\ + B_0 \left[-\frac{p^2}{4} \sin^2 \theta + \frac{a}{2} \cos^2 \theta + \frac{a}{2} \cos 2\theta + \frac{a}{2} \sin 2\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \xi_{n,l-2} \\ + B_0 \left[-i \frac{pa}{4} \sin^2 \theta \cos \theta \right] \xi_{n,l+3} + B_0 \left[i \frac{pa}{4} \sin^2 \theta \cos \theta \right] \xi_{n,l-3} \\ + B_0 \left[\frac{a^2}{16} \sin^2 2\theta \right] \xi_{n,l+4} + B_0 \left[\frac{a^2}{16} \sin^2 2\theta \right] \xi_{n,l-4} \end{aligned} \quad (4.56)$$

On pourra négliger les termes de droite de ces équation couplées s'ils sont petits devant

l'écart entre les termes diagonaux, *i. e.*

$$B_0 p, B_0 a \ll \hbar \omega \quad (4.57)$$

ou plus explicitement

$$B_0 \frac{\mu_0 \mathcal{E}_0}{(\hbar \omega)^2}, B_0 \frac{\alpha \mathcal{E}_0^2}{(\hbar \omega)^2} \ll 1 \quad (4.58)$$

Nous voyons que le fait de ne conserver que le membre de gauche des équations (4.56) constitue bien une approximation haute fréquence. Pour les termes diagonaux de cette équation, l'approximation haute fréquence indique que

$$\hbar \omega a \gg B_0 \frac{p^2}{2} \gg B_0 \frac{a^2}{8} \quad (4.59)$$

ce qui nous amène finalement à l'hamiltonien $\hat{H}_\theta^{\text{HF}}$, défini à partir de l'équation (4.28):

$$\hat{H}_\theta^{\text{HF}} = B_0 \left(\hat{T}_\theta + \frac{M^2}{\sin^2 \theta} \right) + \left(\hbar \omega a + B_0 \frac{p^2}{2} \right) \sin^2 \theta - \hbar \omega a_{\parallel} \quad (4.60)$$

En reportant ces résultats dans l'équation (4.45), nous trouvons que l'évolution temporelle de la fonction d'onde de l'espace physique est assurée, dans l'approximation haute fréquence, par

$$\Psi^{\text{HF}}(\theta, t) = \exp \left[-ip(t) \cos \theta \cos \omega t - \frac{i}{2} \left(a_{\parallel}(t) \cos^2 \theta + a_{\perp}(t) \sin^2 \theta \right) \sin 2\omega t \right] \hat{U}_0(\theta, t) \Psi_0(\theta) \quad (4.61)$$

avec $\hat{U}_0(\theta, t)$ le propagateur associé à $\hat{H}_\theta^{\text{HF}}$, *i. e.*

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}_0(\theta, t) = \hat{H}_\theta^{\text{HF}} \hat{U}_0(\theta, t) \quad (4.62)$$

Nous voyons aussi qu'à la fin de l'impulsion le terme e^{-ig} disparaît et nous obtenons:

$$\Psi^{\text{HF}}(\theta, t > t_t) = \hat{U}_0(\theta, t > t_t) \Psi_0(\theta) \quad (4.63)$$

Nous pouvons donc calculer $\hat{U}_0(\theta, t)\Psi_0(\theta)$ par la méthode de propagation de paquet d'ondes utilisée pour les calculs quantiques (voir annexe B), puis retrouver la fonction d'onde $\Psi(\theta, t) \simeq \Psi^{\text{HF}}(\theta, t)$ par l'équation (4.61).

Si nous récrivons l'hamiltonien (4.60) sous la forme

$$\hat{H}_\theta^{\text{HF}} = B_0 \hat{T}_\theta + V_{\text{eff}}(\theta) \quad (4.64)$$

c'est-à-dire avec

$$V_{\text{eff}}(\theta) = \frac{B_0 M^2}{\sin^2 \theta} + \left[\frac{\alpha \mathcal{E}_0^2}{4} + \frac{B_0 \mu_0^2 \mathcal{E}_0^2}{2 (\hbar \omega)^2} \right] \sin^2 \theta - \frac{\alpha_{\parallel} \mathcal{E}_0^2}{4} \quad (4.65)$$

où $\alpha \equiv \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$, et prenons la dérivée en θ de $V_{\text{eff}}(\theta)$, nous retrouvons les mêmes termes (à des facteurs de \hbar près) que ceux obtenus à l'équation (2.11) par le modèle classique haute fréquence.² Le terme principal du couplage laser-molécule provient toujours de l'interaction *via* la polarisabilité. Il est à noter que l'hamiltonien que nous obtenons diffère de celui obtenu en prenant la moyenne en temps de l'hamiltonien (4.15), l'équivalent de ce qu'ont fait Friedrich et Herschbach [26,27], puisque le terme contenant le moment dipolaire permanent disparaît alors. L'approximation haute fréquence, aussi bien dans le cas du rotateur classique que pour le modèle Floquet développé ici, entraîne la présence d'un terme du second ordre en μ_0 , qui est négligé dans l'autre cas. Nous remarquons aussi que l'hamiltonien $\hat{H}_\theta^{\text{HF}}$ est invariant sous la transformation $\theta \rightarrow \pi - \theta$ et conserve donc la parité par rapport à $\theta = \pi/2$ des fonctions sur lesquelles on l'applique. Considérant l'équation (4.63), nous voyons qu'en partant d'un état initial $|J_M^0\rangle$ nous ne pouvons obtenir à la fin de l'impulsion que des états $|J_M\rangle$ de même parité que $|J_M^0\rangle$, comme nous l'avons observé au chapitre 2, bien que le facteur $e^{-ig(\theta, \omega t, t)}$ présent pendant l'impulsion [voir équation (4.61)] implique que des états $|J_M\rangle$ des deux parités soient peuplés de façon

²En fait, il manque ici le terme en α^2 , mais simplement parce que nous l'avons négligé par l'inégalité (4.59).

transitoire. C'est de ce mélange de parités que résultent les petites oscillations observées sur les courbes de $\mathcal{P}_\theta^{(0)} - \mathcal{P}_\theta^{(\pi)}$ du chapitre 3.

Nous présentons à la figure 4.1 le $\theta_{1/2}$ obtenu de la propagation de $\Psi(\theta, t) \simeq \Psi^{\text{HF}}(\theta, t)$ par l'équation (4.61), pour une intensité de 10^{13} W/cm^2 et une fréquence $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$, en considérant les trois cas de couplage (μ_0 seul, α seul et $\mu_0 + \alpha$) comme au chapitre 2. Nous voyons que le résultat est quasi identique à celui obtenu pour le rotateur rigide quantique, figure 2.1. De même, la population rotationnelle à la fin de l'impulsion, figure 4.2, est parfaitement reproduite par le modèle Floquet haute fréquence. Nous confirmons donc que les approximations utilisées dans ce modèle sont valables et que ce dernier peut être

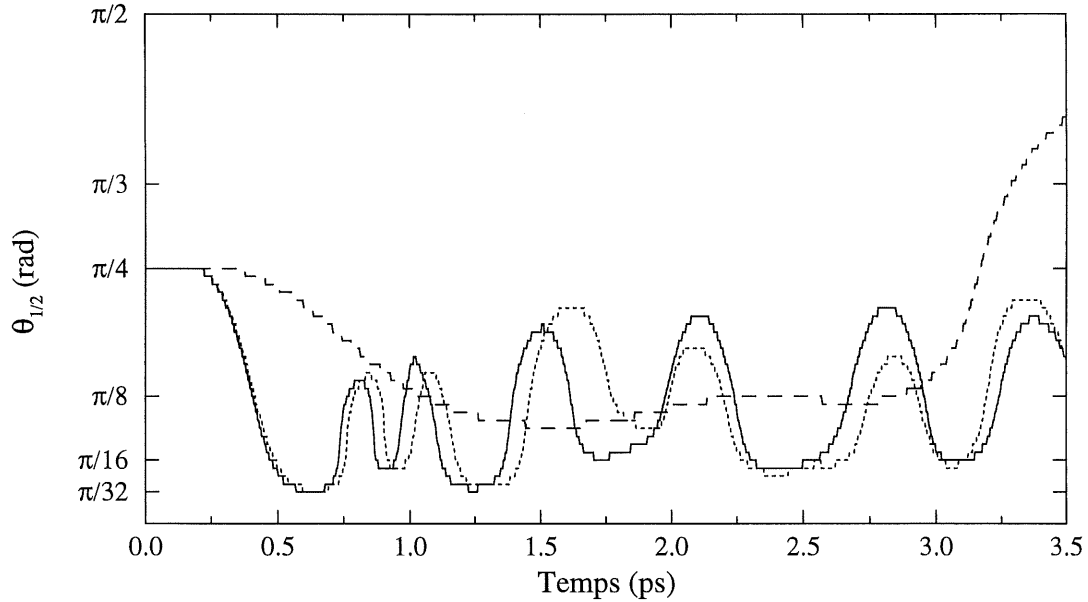


Figure 4.1: $\theta_{1/2}$ pour HCN rotateur rigide modèle Floquet haute fréquence, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$, avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent seul (tirets), la polarisabilité seule (points) ou les deux (trait plein). Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

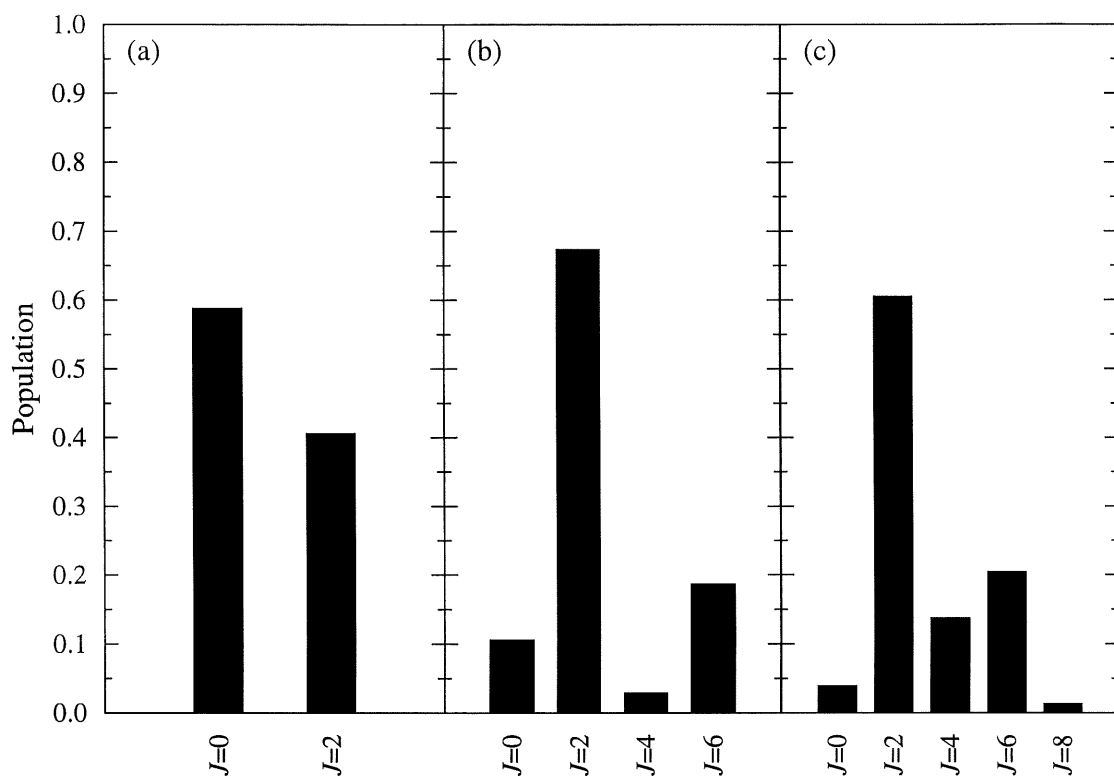


Figure 4.2: Population rotationnelle à la fin de l'impulsion laser ($t > 1,7$ ps) pour HCN rotateur rigide modèle Floquet haute fréquence, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 1075$ cm⁻¹, avec dans l'interaction molécule-champ: (a) le moment dipolaire permanent seul; (b) le moment dipolaire permanent et la polarisabilité; (c) la polarisabilité seule. Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

utilisé pour comprendre la dynamique de l'alignement.

Il est intéressant de noter, suivant Friedrich et Herschbach [26,27], que de l'hamiltonien (4.60) nous retrouvons, par le changement de variable $z = \cos \theta$, l'équation des ondes sphéroïdales [97]:

$$\left\{ \frac{d}{dz} \left[(1 - z^2) \frac{d}{dz} \right] - \frac{M^2}{1 - z^2} + \Lambda_n + c^2 z^2 \right\} \xi_n^{\text{HF}} = 0 \quad (4.66)$$

avec

$$c^2 = a \frac{\hbar \omega}{B_0} + \frac{p^2}{2} \quad (4.67)$$

Pour une molécule linéaire (comme c'est le cas dans notre modèle pour HCN) $a > 0$, qui amène le cas oblong, et nous avons

$$\Lambda_n = \frac{\lambda_n^{\text{HF}}}{B_0} + \frac{\alpha_{\perp} \mathcal{E}_0^2}{4B_0} - \frac{\mu_0^2 \mathcal{E}_0^2}{2(\hbar \omega)^2} \quad (4.68)$$

et les fonctions ξ_n^{HF} peuvent être obtenues par les méthodes standard [97]. Ces dernières correspondent aux états pendulaires mentionnés dans l'introduction. Nous avons tracé à la figure 4.3 le potentiel issu de l'hamiltonien (4.60) avec $M = 0$ pour une intensité $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ cm}^{-1}$ et une fréquence $\hbar \omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$ et les premières énergies propres λ_n^{HF} correspondantes obtenues à l'aide de l'équation (4.68). Le potentiel en $\sin^2 \theta$ varie entre un minimum de $-\alpha_{\parallel} \mathcal{E}_0^2 / 4 \approx -1,56 \times 10^{-3} \text{ a.u.}$ en $\theta = 0$ et $\pi \text{ rad}$ à un maximum de $-\alpha_{\perp} \mathcal{E}_0^2 / 4 + B_0 \mu_0^2 \mathcal{E}_0^2 / (\hbar \omega)^2 \approx -8,5 \times 10^{-4} \text{ a.u.}$ en $\theta = \pi/2 \text{ rad}$.

Deux observations importantes se dégagent de cette représentation. Premièrement, nous notons, figure 4.3, qu'aux niveaux les plus bas en énergie sont associées des fonctions d'onde dont la distribution angulaire est concentrée autour de $\theta = 0$ et $\pi \text{ rad}$, donc correspondant à une molécule alignée. Nous pouvons imaginer employer une impulsion dont la montée est lente vis-à-vis de la rotation, permettant une transition adiabatique de l'état sans champ $J = 0$ au premier état pendulaire, puisqu'il y a une corrélation entre

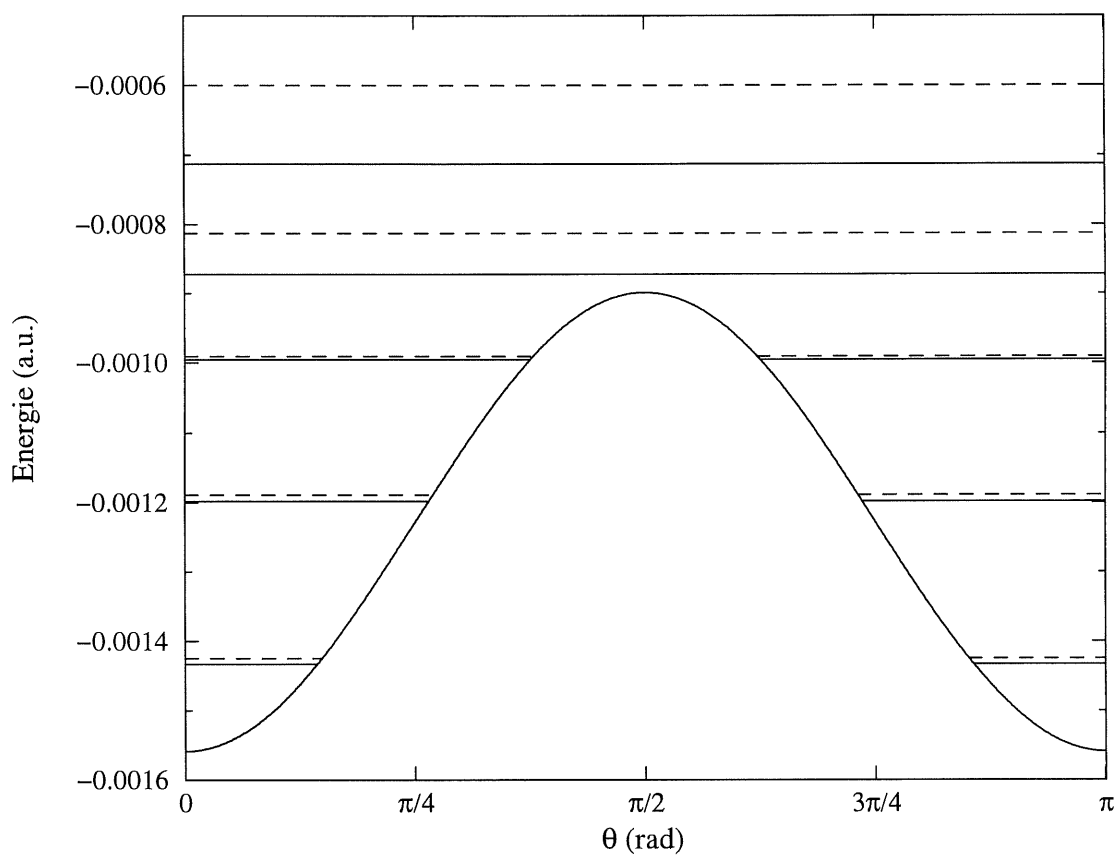


Figure 4.3: États pendulaires pour la molécule HCN dans un champ laser d'intensité 10^{13} W/cm^2 de fréquence 1075 cm^{-1} , pour $M = 0$. (Les états pairs sont donnés en trait plein, les impairs en tirets.)

ces deux état [26], et obtenir ainsi une molécule alignée. Considérant que la période de rotation de la molécule est de l'ordre de 10^{-11} s, nous allons prendre une impulsion de la forme (1.20) avec une montée de $t_o = 10$ ps et sans plateau, *i. e.* $t_t = 2t_o$. Le résultat est montré à la figure 4.4: nous voyons qu'à une intensité de 10^{13} W/cm² avec $\hbar\omega = 1075$ cm⁻¹ (trait plein) $\theta_{1/2}$ atteint $\pi/16$ rad et l'alignement est conservé pendant environ 10 ps. Nous remarquons cependant de faibles oscillations pendant l'impulsion: cette dernière n'est donc pas tout à fait adiabatique et deux états pendulaires sont peuplés, d'où la présence d'oscillations de Rabi. Une fois le laser éteint, le système se retrouve dans les états rotationnels $J = 0$ et $J = 2$, dont nous observons l'interférence dans l'évolution en l'absence de champ à la fin de l'impulsion [voir équations (1.41) et (1.44)]. En utilisant

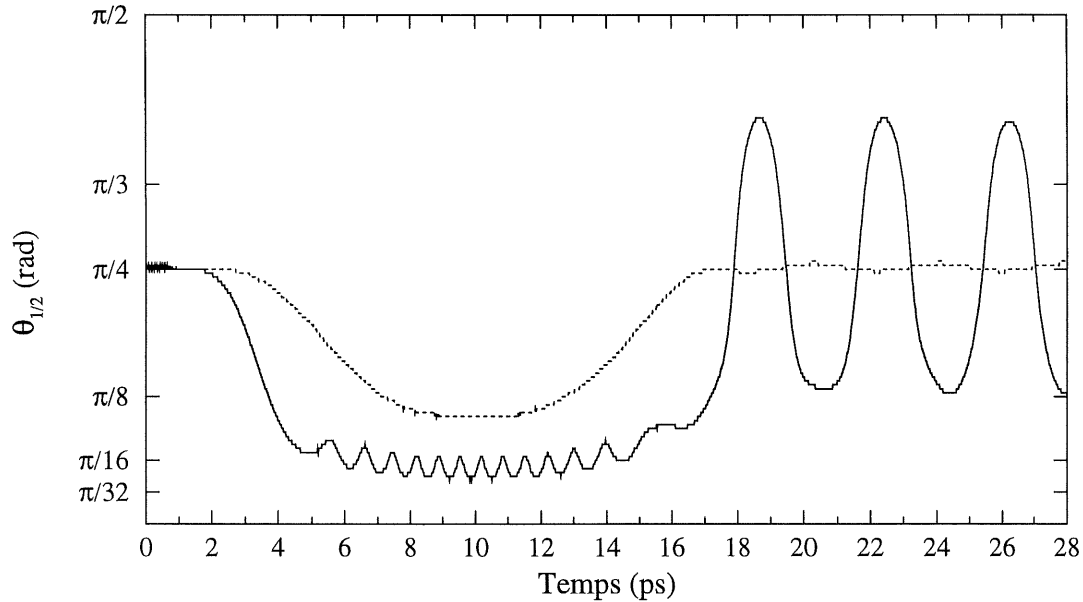


Figure 4.4: $\theta_{1/2}$ pour HCN rotateur rigide (calcul exact), $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 1075$ cm⁻¹, avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent et la polarisabilité, à $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm² (trait plein) et $\mathcal{I} = 10^{12}$ W/cm² (pointillé). Durée totale de l'impulsion: $t_t = 20$ ps.

une intensité plus faible, $\mathcal{I} = 10^{12}$ W/cm² (figure 4.4, pointillé), nous avons un passage adiabatique de l'état sans champ $J = 0$ au premier état pendulaire puis un retour à l'état initial. Par contre, comme le laser est moins intense, le potentiel effectif dû au champ est moins profond et l'état pendulaire moins "aligné", d'où une valeur minimale de $\theta_{1/2}$ égale à seulement $\pi/8$ rad.

Deuxièmement, nous voyons à la figure 4.3 que l'étendue du potentiel est faible devant la séparation en énergie des niveaux pendulaires: seulement six d'entre eux se retrouvent en-deçà de la barrière de potentiel créée par le champ. La représentation de l'hamiltonien (4.60) dans la base des vecteurs propres de rotation $|J_M\rangle$, donnée en annexe à la section C.3, nous permet de voir que lorsque J est grand les états rotationnels sont peu perturbés par la présence du champ. Nous sommes alors confronté à la difficulté d'aligner des molécules dont la température rotationnelle est élevée, problème que nous avons mentionné dans l'introduction à propos des champs statiques. Pour en observer les conséquences, nous présentons à la figure 4.5 la population contenue dans le niveau rotationnel J_0 à la fin d'une impulsion d'intensité $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm² et de fréquence $\hbar\omega = 1075$ cm⁻¹, considérant que la fonction initiale était dans ce même état. Nous voyons qu'effectivement, à partir d'environ $J = 14$, le laser affecte très peu la distribution angulaire, et ne retrouvons après l'impulsion que presque toute la population est dans le même niveau rotationnel qu'avant l'interaction avec le laser.

4.3 Application à un ro-vibreur

Nous allons maintenant voir comment nous pouvons tenir compte de la vibration de la molécule dans le cadre de l'approximation haute fréquence. D'une manière similaire à ce que nous avons vu au début de la section 4.2.2, nous avons l'hamiltonien [voir

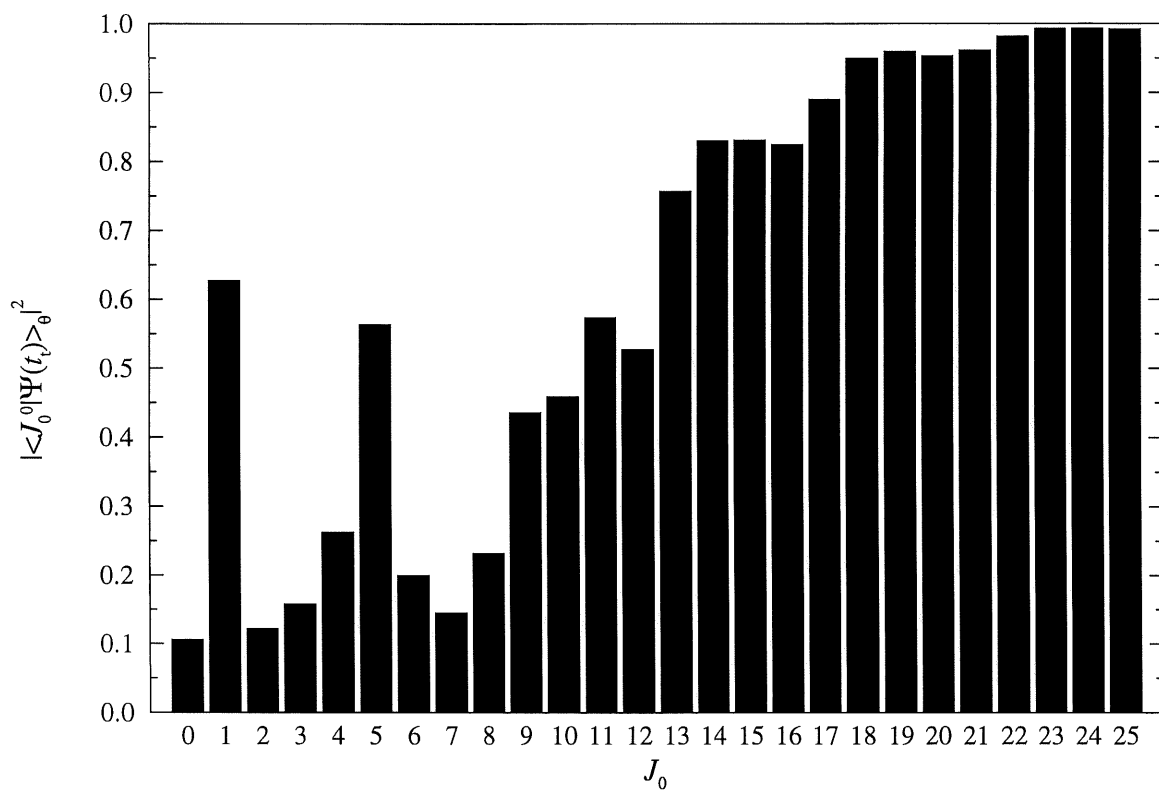


Figure 4.5: Population rotationnelle dans l'état rotationnel initial J_0 à la fin de l'impulsion laser ($t > 1,7$ ps) pour HCN rotateur rigide (calcul exact), $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 1075$ cm⁻¹, avec dans l'interaction molécule-champ le moment dipolaire permanent et la polarisabilité.

équations (1.29) et (4.15)]:

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \theta, \tau, t) = \hat{T}_{\mathbf{R}} + V(\mathbf{R}) + B(\mathbf{R})\hat{T}_{\theta} + \tilde{V}(\mathbf{R}, \theta, t) + W(\mathbf{R}, \theta, \tau, t) \quad (4.69)$$

avec les termes

$$\tilde{V}(\mathbf{R}, \theta, t) = B(\mathbf{R}) \frac{M^2}{\sin^2 \theta} - \hbar\omega \left[a_{\parallel}(\mathbf{R}, t) \cos^2 \theta + a_{\perp}(\mathbf{R}, t) \sin^2 \theta \right] \quad (4.70)$$

et

$$W(\mathbf{R}, \theta, \tau, t) = -\hbar\omega p(\mathbf{R}, t) \cos \theta \sin \tau + \hbar\omega \left[a_{\parallel}(\mathbf{R}, t) \cos^2 \theta + a_{\perp}(\mathbf{R}, t) \sin^2 \theta \right] \cos 2\tau \quad (4.71)$$

où

$$p(\mathbf{R}, t) = \frac{\mu_0(\mathbf{R})\mathcal{E}_0(t)}{\hbar\omega}, \quad a_{\parallel, \perp}(\mathbf{R}, t) = \frac{\alpha_{\parallel, \perp}(\mathbf{R})\mathcal{E}_0^2(t)}{4\hbar\omega} \quad (4.72)$$

Nous notons que $B(\mathbf{R})$, $p(\mathbf{R}, t)$ et $a_{\parallel, \perp}(\mathbf{R}, t)$ dépendent des coordonnées de vibration. Comme nous travaillons avec des lasers dans le domaine de l'infrarouge, ces coordonnées ne peuvent être considérées "lentes", au sens où nous l'entendons pour θ . Nous allons alors développer notre fonction d'onde sur les fonctions propres de l'opérateur $\langle \Phi_v | \hat{K}_0(\mathbf{R}, \tau; \theta, t) | \Phi_v \rangle_{\mathbf{R}}$, *i. e.*

$$\langle \Phi_v | \hat{K}_0(\mathbf{R}, \tau; \theta, t) | \Phi_v \rangle_{\mathbf{R}} \chi_{v,l}(\tau; \theta, t) = \varepsilon_l \chi_{v,l}(\tau; \theta, t) \quad (4.73)$$

avec \hat{K}_0 donné, selon l'équation (4.18), par

$$\hat{K}_0(\mathbf{R}, \tau; \theta, t) = W(\mathbf{R}, \theta, \tau, t) - i\hbar\omega \frac{\partial}{\partial \tau} \quad (4.74)$$

Suivant les équations (4.20) à (4.23), nous trouvons

$$\chi_{v,l}(\tau; \theta, t) = e^{-i[g_v(\theta, \tau, t) - l\tau]} \quad (4.75)$$

et $\varepsilon_l = l\hbar\omega$, avec

$$g_v(\theta, \tau, t) = (p)_{vv} \cos \theta \cos \tau + \frac{1}{2} \left[(a_{\parallel})_{vv} \cos^2 \theta + (a_{\perp})_{vv} \sin^2 \theta \right] \sin 2\tau \quad (4.76)$$

où nous avons utilisé la notation de l'équation (1.43). Les fonctions propres $\psi_n(\mathbf{R}, \theta, \tau, t)$ de l'opérateur Floquet $\hat{K}(\mathbf{R}, \theta, \tau, t)$ s'écrivent alors

$$\psi_n(\mathbf{R}, \theta, \tau, t) = \sum_{v', l'} \xi_{n, v', l'}(\theta, t) \chi_{v', l'}(\tau; \theta, t) \Phi_{v'}(\mathbf{R}) \quad (4.77)$$

et mènent, en reportant dans l'équation propre (4.8), aux équations couplées

$$\sum_{v', l'} \langle \chi_{v, l} \Phi_v | [\hat{K}(\mathbf{R}, \theta, \tau, t) - \lambda_n] | \chi_{v', l'} \Phi_{v'} \rangle_{\mathbf{R}, \tau} \xi_{n, v', l'}(\theta, t) = 0 \quad (4.78)$$

En reprenant l'équation (4.16), définissant $\hat{K}(\mathbf{R}, \theta, \tau, t)$, avec l'hamiltonien (4.69), nous retrouvons les différents termes des équations couplées. Nous avons alors

$$\langle \chi_{v, l} \Phi_v | [\hat{T}_{\mathbf{R}} + V(\mathbf{R})] | \chi_{v', l'} \Phi_{v'} \rangle_{\mathbf{R}, \tau} = E_v \delta_{v, v'} \delta_{l, l'} \quad (4.79)$$

et

$$\langle \chi_{v, l} \Phi_v | B(\mathbf{R}) \hat{T}_{\theta} | \chi_{v', l'} \Phi_{v'} \rangle_{\mathbf{R}, \tau} = (B)_{vv'} \langle \chi_{v, l} | \hat{T}_{\theta} | \chi_{v', l'} \rangle_{\tau} \quad (4.80)$$

pour l'opérateurs cinétiques de vibration et de rotation, respectivement. Comme dans le cas du rotateur rigide, les éléments de matrice de \hat{T}_{θ} peuvent être calculés analytiquement (voir annexe C). Pour le terme $\tilde{V}(\mathbf{R}, \theta, t)$:

$$\begin{aligned} \langle \chi_{v, l} \Phi_v | \tilde{V}(\mathbf{R}, \theta, t) | \chi_{v', l'} \Phi_{v'} \rangle_{\mathbf{R}, \tau} &= (\tilde{V}(\theta, t))_{vv'} \langle \chi_{v, l} | \chi_{v', l'} \rangle_{\tau} \\ &\simeq (\tilde{V}(\theta, t))_{vv'} \delta_{l, l'} \end{aligned} \quad (4.81)$$

Nous notons que l'orthogonalité des $\chi_{v, l}(\tau; \theta, t)$ n'est pas stricte pour $v \neq v'$; en effet:

$$\langle \chi_{v, l} | \chi_{v', l'} \rangle_{\tau} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-i[g_{v'}(\theta, \tau, t) - g_v(\theta, \tau, t)]} e^{i(l' - l)\tau} d\tau \quad (4.82)$$

Par contre, nous pouvons considérer que la valeur de g_v varie peu d'un niveau vibrationnel à un autre, *i. e.*

$$|g_{v'} - g_v| \ll 1 \quad (4.83)$$

ce qui revient à considérer³

$$|(\mu_0)_{v'v'} - (\mu_0)_{vv}| \frac{\mathcal{E}_0}{\hbar\omega} \ll 1 \quad (4.84)$$

et

$$|(a_{\parallel,\perp})_{v'v'} - (a_{\parallel,\perp})_{vv}| \frac{\mathcal{E}_0^2}{4\hbar\omega} \ll 1 \quad (4.85)$$

Finalement, pour l'opérateur $\hat{K}_0(\mathbf{R}, \tau; \theta, t)$, nous trouvons (voir la section C.2.1 en annexe):

$$\begin{aligned} \langle \chi_{v,l} \Phi_v | \hat{K}_0(\mathbf{R}, \tau; \theta, t) | \chi_{v',l'} \Phi_{v'} \rangle_{\mathbf{R},\tau} &= l\hbar\omega \delta_{l,l'} \delta_{v,v'} + \frac{\hbar\omega}{2} (1 - \delta_{v,v'}) \left\{ \mp i \frac{(p)_{vv'}}{2} \cos \theta \delta_{l',l \pm 1} \right. \\ &\quad \left. + [(a_{\parallel})_{vv'} \cos^2 \theta + (a_{\perp})_{vv'} \sin^2 \theta] \delta_{l',l \pm 2} \right\} \quad (4.86) \end{aligned}$$

En reportant ces résultats dans l'équation (4.78), nous obtenons l'ensemble d'équations couplées:

$$\begin{aligned} &\left\{ (B)_{vv} \left(\hat{T}_\theta + \frac{M^2}{\sin^2 \theta} \right) + \left[\hbar\omega (a)_{vv} + (B)_{vv} \frac{(p)_{vv}^2}{2} \right] \sin^2 \theta + (B)_{vv} \frac{(a)_{vv}^2}{8} \sin^2 2\theta \right. \\ &\quad \left. + E_v + [l - (a_{\parallel})_{vv}] \hbar\omega - \lambda_n \right\} \xi_{n,v,l}(\theta, t) \\ &= i \frac{\hbar\omega}{2} \sum_{v' \neq v} (p)_{vv'} \cos \theta [\xi_{n,v',l+1}(\theta, t) - \xi_{n,v',l-1}(\theta, t)] \\ &\quad - \frac{\hbar\omega}{2} \sum_{v' \neq v} [(a_{\parallel})_{vv'} \cos^2 \theta + (a_{\perp})_{vv'} \sin^2 \theta] [\xi_{n,v',l+2}(\theta, t) + \xi_{n,v',l-2}(\theta, t)] \\ &\quad - \sum_{l'} \sum_{v' \neq v} (B)_{vv'} \langle \chi_{v,l} | \hat{T}_\theta | \chi_{v',l'} \rangle_\tau \xi_{n,v',l'}(\theta, t) \\ &\quad - \sum_{v' \neq v} (\tilde{V}(\theta, t))_{vv'} \xi_{n,v',l'}(\theta, t) \quad (4.87) \end{aligned}$$

La partie diagonale (membre de gauche) est analogue à celle obtenue pour le rotateur rigide [équation (4.56)], à la seule différence que les paramètres moléculaires B , p et a sont pris ici en moyenne sur un état vibrationnel.

³À titre d'exemple, nous trouvons pour les niveaux $v = 0$ et $v' = 1$ du vibreur CH (voir tableau 4.1), à une intensité de 10^{13} W/cm² à la fréquence $\hbar\omega = 1075$ cm⁻¹, que le membre de gauche de l'équation (4.84) est égal à $3,8 \times 10^{-2}$, alors que celui de l'équation (4.85) vaut $9,5 \times 10^{-3}$ pour α_{\parallel} et $1,3 \times 10^{-3}$ pour α_{\perp} .

De manière générale, le dernier terme des équations (4.87), impliquant $(\tilde{V}(\theta, t))_{vv'}$, peut être négligé car il est très loin de la résonance: il correspond à des transitions vibrationnelles à l constant (sans absorption nette de photons). De même, la somme sur $\langle \chi_{v,l} | \hat{T}_\theta | \chi_{v',l'} \rangle_\tau$, correspondant au couplage rotation-vibration, peut être négligée dans le cadre de l'approximation haute fréquence (comme nous l'avons fait dans le cas du rotateur rigide). Les deux autres termes non diagonaux représentent les transitions vibrationnelles à un photon *via* μ_0 et à deux photons *via* α . Un de ces derniers sera dominant si la fréquence du laser est choisie en résonance avec une transition vibrationnelle.

4.3.1 Développement pour deux lasers $\omega + 2\omega$

Nous pouvons reprendre le développement de la section 4.3, pour un champ à deux fréquences $\omega + 2\omega$, de la forme⁴

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0(t) [\sin(\omega t) + \gamma \sin(2\omega t + \phi)] \quad (4.88)$$

Nous avons alors, dans l'hamiltonien (4.69):

$$\tilde{V}(\mathbf{R}, \theta, t) = B(\mathbf{R}) \frac{M^2}{\sin^2 \theta} - \hbar\omega (1 + \gamma^2) [a_{\parallel}(\mathbf{R}, t) \cos^2 \theta + a_{\perp}(\mathbf{R}, t) \sin^2 \theta] \quad (4.89)$$

et

$$\begin{aligned} W(\mathbf{R}, \theta, \tau, t) = & -\hbar\omega p(\mathbf{R}, t) \cos \theta [\sin(\tau) + \gamma \sin(2\tau + \phi)] \\ & + \hbar\omega [a_{\parallel}(\mathbf{R}, t) \cos^2 \theta + a_{\perp}(\mathbf{R}, t) \sin^2 \theta] \{ \cos(2\tau) + \gamma^2 \cos(4\tau + 2\phi) \\ & - 2\gamma [\cos(\tau + \phi) - \cos(3\tau + \phi)] \} \end{aligned} \quad (4.90)$$

⁴Ce champ est le même que celui utilisé au chapitre 3, équation (3.2), sauf pour le changement $\cos \rightarrow \sin$. Comme pour le cas à un laser, ce changement de phase absolue n'affecte pas les résultats obtenus.

avec $p(\mathbf{R}, t)$ et $a_{\parallel, \perp}(\mathbf{R}, t)$ toujours donnés par l'équation (4.72). Nous retrouvons ensuite les fonctions propres $\chi_{v,l}(\tau; \theta, t) = e^{-i[g_v(\theta, \tau, t) - l\tau]}$ de l'opérateur $\langle \Phi_v | \hat{K}_0 | \Phi_v \rangle_{\mathbf{R}}$, avec cette fois g_v s'exprimant comme:

$$g_v(\theta, \tau, t) = (p)_{vv} \cos \theta \left[\cos(\tau) + \frac{\gamma}{2} \cos(2\tau + \phi) \right] + [(a_{\parallel})_{vv} \cos^2 \theta + (a_{\perp})_{vv} \sin^2 \theta] \\ \times \left[\frac{1}{2} \sin(2\tau) + \frac{\gamma^2}{4} \sin(4\tau + 2\phi) - 2\gamma \sin(\tau + \phi) + \frac{2}{3} \gamma \sin(3\tau + \phi) \right] \quad (4.91)$$

Nous arrivons alors aux équations couplées (4.78) dont les termes s'obtiennent suivant la même méthode qu'à la section précédente. Les éléments de matrice de \hat{T}_{θ} et de \hat{K}_0 , faisant intervenir g_v , sont développés en détail à l'annexe C.

Pour simplifier l'écriture, nous allons tout de suite négliger les termes non diagonaux en $(\tilde{V}(\theta, t))_{vv'}$ et $\langle \chi_{v,l} | \hat{T}_{\theta} | \chi_{v',l'} \rangle_{\tau}$, de même que les termes non résonants (*i. e.* ceux qui ne sont pas en $\delta_{l', l \pm 2}$, puisque nous prenons $2\hbar\omega$ comme fréquence en résonance avec la transition vibrationnelle). Nous obtenons ainsi les équations couplées:

$$\left\{ (B)_{vv} \left(\hat{T}_{\theta} + \frac{M^2}{\sin^2 \theta} \right) + \left[\hbar\omega(a)_{vv} (1 + \gamma^2) + (B)_{vv} \frac{(p)_{vv}^2}{2} \left(1 + \frac{\gamma^2}{4} \right) \right] \sin^2 \theta \right. \\ \left. + (B)_{vv} \left[(a)_{vv}^2 \left(\frac{1}{8} + \frac{20\gamma^2}{9} + \frac{\gamma^4}{32} \right) \sin^2 2\theta - \frac{9}{2} \gamma (p)_{vv} (a)_{vv} \sin^2 \theta \cos \theta \sin \phi \right] \right. \\ \left. + E_v + [l - (a_{\parallel})_{vv}] \hbar\omega - \lambda_n \right\} \xi_{n,v,l}(\theta, t) \\ = i \frac{\hbar\omega}{2} \gamma \sum_{v' \neq v} (p)_{vv'} \cos \theta \left[e^{-i\phi} \xi_{n,v',l+2}(\theta, t) - e^{i\phi} \xi_{n,v',l-2}(\theta, t) \right] \\ - \frac{\hbar\omega}{2} \sum_{v' \neq v} [(a_{\parallel})_{vv'} \cos^2 \theta + (a_{\perp})_{vv'} \sin^2 \theta] [\xi_{n,v',l+2}(\theta, t) + \xi_{n,v',l-2}(\theta, t)] \quad (4.92)$$

Les termes en $\sin^2 2\theta$ et $\sin^2 \theta \cos \theta$ peuvent aussi être négligés à cause de la haute fréquence, en considérant une inégalité semblable à celle donnée à l'équation (4.59). Nous retrouvons alors la même partie diagonale que pour le ro-vibreur à un laser, hormis la

présence du facteur en γ^2 devant $\sin^2 \theta$. Dans le cas hors résonance, où nous négligeons le membre de droite qui affecte peu la dynamique, nous retrouvons les mêmes états pendulaires que pour le rotateur rigide avec un seul laser. L'hamiltonien obtenu est invariant par le changement de θ en $\pi - \theta$ et donc conserve la parité de la fonction d'onde initiale. Ceci montre bien que l'orientation ne peut être obtenue, à partir d'un état initial de parité définie, par un champ laser infrarouge $\omega + 2\omega$ en l'absence de transitions vibrationnelles.

4.3.2 Cas en résonance

Reprenons le résultat obtenu pour un seul laser. Nous allons traiter ici le cas en résonance de manière simplifiée, en ne retenant que deux niveaux vibrationnels, c'est-à-dire en ne conservant que les termes impliquant $\xi_{n,0} \equiv \xi_{n,v=0,l=0}$ et $\xi_{n,1} \equiv \xi_{n,v=1,l=-1}$ dans les équations couplées (4.87). Cette approximation est valide quand le laser est résonant avec la transition vibrationnelle $0 \rightarrow 1$, mais hors résonance avec toutes les autres transitions. En d'autres termes, nous considérons que l'inégalité

$$|\Delta E_{v',v} - \hbar\omega| \gg |(\mu_0)_{v'v} \mathcal{E}_0| \quad (4.93)$$

où $\Delta E_{v',v}$ est l'écart d'énergie entre deux niveaux vibrationnels, est respectée pour tout $v' \neq v$ sauf $v = 0, v' = 1$, ce qui est le cas pour un vibreur très anharmonique.

Des équations (4.87), nous obtenons alors

$$\begin{aligned} (\hat{H}_{00} - \lambda_n) \xi_{n,0} &= -i\hat{H}_{10}\xi_{n,1} \\ (\hat{H}_{11} - \lambda_n) \xi_{n,1} &= i\hat{H}_{10}\xi_{n,0} \end{aligned} \quad (4.94)$$

avec les opérateurs $\hat{H}_{vv'}$ ($v, v' = 0, 1$) donnés par

$$\begin{aligned}\hat{H}_{vv} = & (B)_{vv} \left(\hat{T}_\theta + \frac{M^2}{\sin^2 \theta} \right) + \left[\hbar\omega(a)_{vv} + (B)_{vv} \frac{(p)_{vv}^2}{2} \right] \sin^2 \theta \\ & + (B)_{vv} \frac{(a)_{vv}^2}{8} \sin^2 2\theta + E_v - [\delta_{v,1} + (a_{||})_{vv}] \hbar\omega\end{aligned}\quad (4.95)$$

$$\hat{H}_{10} = \frac{\hbar\omega}{2} (p)_{10} \cos \theta \quad (4.96)$$

Nous créons deux nouvelles fonctions orthogonales, ξ_{n+} et ξ_{n-} , par combinaison linéaire des fonctions $\xi_{n,0}$ et $\xi_{n,1}$, à savoir

$$\xi_{n\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi_{n,0} \pm i\xi_{n,1}) \quad (4.97)$$

Inversement nous avons

$$\xi_{n,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi_{n+} + \xi_{n-}), \quad \xi_{n,1} = \frac{-i}{\sqrt{2}} (\xi_{n+} - \xi_{n-}) \quad (4.98)$$

et les équations (4.94) s'écrivent maintenant

$$\begin{aligned}(\hat{H}_{00} - \lambda_n) (\xi_{n+} + \xi_{n-}) &= -\hat{H}_{10} (\xi_{n+} - \xi_{n-}) \\ (\hat{H}_{11} - \lambda_n) (\xi_{n+} - \xi_{n-}) &= -\hat{H}_{10} (\xi_{n+} + \xi_{n-})\end{aligned}\quad (4.99)$$

Nous pouvons construire un nouvel ensemble d'équations couplées en prenant d'abord la somme des équations (4.99), puis leur différence, et nous retrouvons, après réarrangement des termes:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\hat{H}_{00} + \hat{H}_{11}}{2} + \hat{H}_{10} \right) \xi_{n+} + \left(\frac{\hat{H}_{00} - \hat{H}_{11}}{2} \right) \xi_{n-} &= \lambda_n \xi_{n+} \\ \left(\frac{\hat{H}_{00} - \hat{H}_{11}}{2} \right) \xi_{n+} + \left(\frac{\hat{H}_{00} + \hat{H}_{11}}{2} - \hat{H}_{10} \right) \xi_{n-} &= \lambda_n \xi_{n-}\end{aligned}\quad (4.100)$$

Ce nouvel ensemble d'équations peut s'écrire sous la forme matricielle

$$\begin{pmatrix} \hat{H}_+ & \Delta \hat{H} \\ \Delta \hat{H} & \hat{H}_- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_{n+}(\theta, t) \\ \xi_{n-}(\theta, t) \end{pmatrix} = \lambda_n \begin{pmatrix} \xi_{n+}(\theta, t) \\ \xi_{n-}(\theta, t) \end{pmatrix} \quad (4.101)$$

avec

$$\hat{H}_{\pm} = \frac{1}{2} (\hat{H}_{00} + \hat{H}_{11}) \pm \hat{H}_{10} \quad (4.102)$$

$$\Delta \hat{H} = \frac{1}{2} (\hat{H}_{00} - \hat{H}_{11}) \quad (4.103)$$

Considérant l'opérateur de parité \mathbf{P} tel que $\mathbf{P}f(\theta) = f(\pi - \theta)$, nous trouvons de l'équation (4.95) que les hamiltoniens \hat{H}_{vv} sont invariants sous l'opération $\mathbf{P}\hat{H}_{vv}\mathbf{P}$, puisque la variable θ n'y apparaît qu'en \sin^2 et que $\mathbf{P}\hat{T}_{\theta}\mathbf{P} = \hat{T}_{\theta}$, alors que pour \hat{H}_{10} , nous avons $\mathbf{P}\hat{H}_{10}\mathbf{P} = -\hat{H}_{10}$. Nous obtenons alors que les opérateurs (4.102) et (4.103) ont les propriétés de symétrie

$$\mathbf{P}\hat{H}_{\pm}\mathbf{P} = \hat{H}_{\mp} \quad (4.104)$$

et

$$\mathbf{P}\Delta\hat{H}\mathbf{P} = \Delta\hat{H} \quad (4.105)$$

Ce résultat implique qu'un changement de parité correspond à un échange des deux éléments diagonaux. Ceci se traduit sur les fonctions propres de la manière suivante: si $(\xi_{n+}, \xi_{n-})^T$ est solution de l'équation (4.101) avec la valeur propre λ_n , alors $(\mathbf{P}\xi_{n-}, \mathbf{P}\xi_{n+})^T$ est aussi une solution avec la même valeur propre.

Nous cherchons à résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$\left(\hat{\mathbf{H}} - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \Xi(\theta, t) = 0 \quad (4.106)$$

où nous avons noté l'hamiltonien

$$\hat{\mathbf{H}} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{+} & \Delta\hat{H} \\ \Delta\hat{H} & \hat{H}_{-} \end{pmatrix} \quad (4.107)$$

et la fonction d'onde

$$\Xi(\theta, t) = \begin{pmatrix} \xi_{+}(\theta, t) \\ \xi_{-}(\theta, t) \end{pmatrix} \quad (4.108)$$

Selon les propriétés de symétrie des opérateurs qui composent $\hat{\mathbf{H}}$, nous avons: si, au temps $t = 0$, $\xi_+(\theta, t = 0) = P\xi_-(\theta, t = 0)$, alors $\xi_+(\theta, t) = P\xi_-(\theta, t)$ pour tout temps $t > 0$. Cette condition est toujours respectée pour une fonction d'onde initiale prise comme le produit d'un seul état vibrationnel $\Phi_v(\mathbf{R})$ avec un seul état rotationnel $\tilde{Y}_{J,M}(\theta)$, ce qui est le cas qui nous concerne.

Ceci nous permet de transformer l'ensemble d'équations donné par (4.106) en une seule:

$$\left(\hat{H}_+ + \Delta \hat{H} P - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \xi_+(\theta, t) = 0 \quad (4.109)$$

qui est plus facile à résoudre numériquement que l'équation (4.106). De plus, il est possible de négliger le terme cinétique dans $\Delta \hat{H}$ si la constante rotationnelle $(B)_{vv}$ varie peu entre les deux niveaux vibrationnels.

La situation est plus complexe dans le cas à deux lasers $\omega + 2\omega$. Au couplage entre le laser et la molécule par le moment dipolaire permanent s'ajoute celui par la polarisabilité, et l'interférence entre les deux varie selon la phase ϕ . Les deux éléments hors diagonaux des équations couplées sont complexes conjugués l'un de l'autre et les hamiltoniens équivalents à ceux de l'équation (4.102) se transforment alors comme $PC\hat{H}_{\pm}CP = \hat{H}_{\mp}$, où C est l'opérateur de conjugaison complexe. Il est alors impossible, lors de l'évolution temporelle, d'avoir une règle simple de conservation de parité entre les $\xi_{\pm}(\theta, t)$.

Pour vérifier l'exactitude du modèle Floquet haute fréquence pour un ro-vibreur, comparons d'abord le résultat obtenu à une intensité $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$ pour le vibreur CH en résonance ($\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$) avec celui donné par l'équation (4.109) en utilisant les paramètres correspondants (voir tableau 4.1). Les valeurs de $\theta_{1/2}$ pour ces deux modèles sont présentées à la figure 4.6. Nous voyons que les deux courbes commencent à s'écarter pendant la montée de l'impulsion et que les deux modèles mènent ensuite à une dynami-

Tableau 4.1: Valeurs moyennes sur les états vibrationnels des paramètres moléculaires, pour les modèles des vibrateurs CH et CN et de la molécule HCN, en unités atomiques.

Paramètre	vibrateur CH	vibrateur CN	HCN
$(B)_{00}$	$6,659 \times 10^{-6}$	$6,611 \times 10^{-6}$	$6,638 \times 10^{-6}$
$(B)_{11}$	$6,600 \times 10^{-6}$	$6,579 \times 10^{-6}$	$6,599 \times 10^{-6}$
$(B)_{22}$			$6,568 \times 10^{-6}$
$(\mu_0)_{00}$	1,142	1,135	1,141
$(\mu_0)_{11}$	1,153	1,132	1,139
$(\mu_0)_{22}$			1,152
$(\mu_0)_{10}$	$2,530 \times 10^{-2}$	$1,142 \times 10^{-2}$	$-9,006 \times 10^{-4}$
$(\mu_0)_{20}$			$2,646 \times 10^{-2}$
$(\alpha_{\parallel})_{00}$	22,13	21,86	20,05
$(\alpha_{\perp})_{00}$	13,35	13,33	8,638
$(\alpha_{\parallel})_{11}$	22,78	22,02	20,32
$(\alpha_{\perp})_{11}$	13,44	13,39	8,660
$(\alpha_{\parallel})_{22}$			20,56
$(\alpha_{\perp})_{22}$			8,686
$(\alpha_{\parallel})_{10}$	1,084	0,8433	-1,191
$(\alpha_{\perp})_{10}$	0,1870	0,3206	-0,1681
$(\alpha_{\parallel})_{20}$			0,6194
$(\alpha_{\perp})_{20}$			$3,883 \times 10^{-2}$

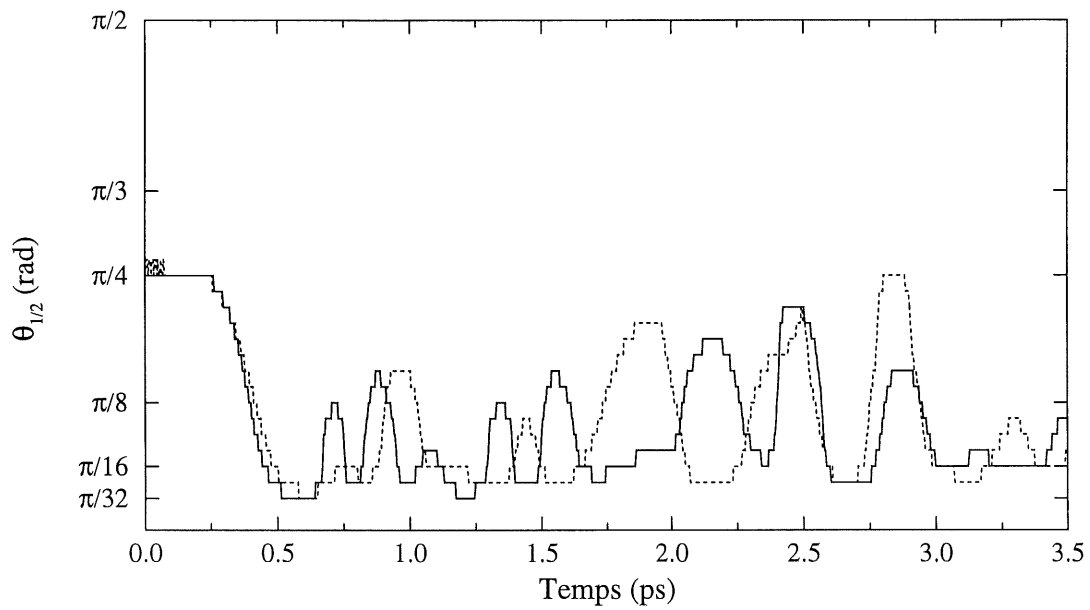


Figure 4.6: $\theta_{1/2}$ pour le vibreur CH, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 3211,3 \text{ cm}^{-1}$ (en résonance): modèle Floquet haute fréquence (trait plein) et calcul exact (pointillé). Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

que différente. De même, la distribution ro-vibrationnelle obtenue à la fin de l'impulsion, figure 4.7(a), nous indique que le modèle haute fréquence n'arrive pas à bien reproduire l'évolution de la fonction d'onde. Rappelons cependant que, dans le cas du vibreur CH en résonance, une partie non négligeable de la population transite par l'état $v = 2$, comme nous l'observons à la figure 2.21. La relation (4.93) n'est donc pas respectée pour $v = 1$, $v' = 2$, mais pourrait éventuellement l'être en diminuant l'intensité du champ.

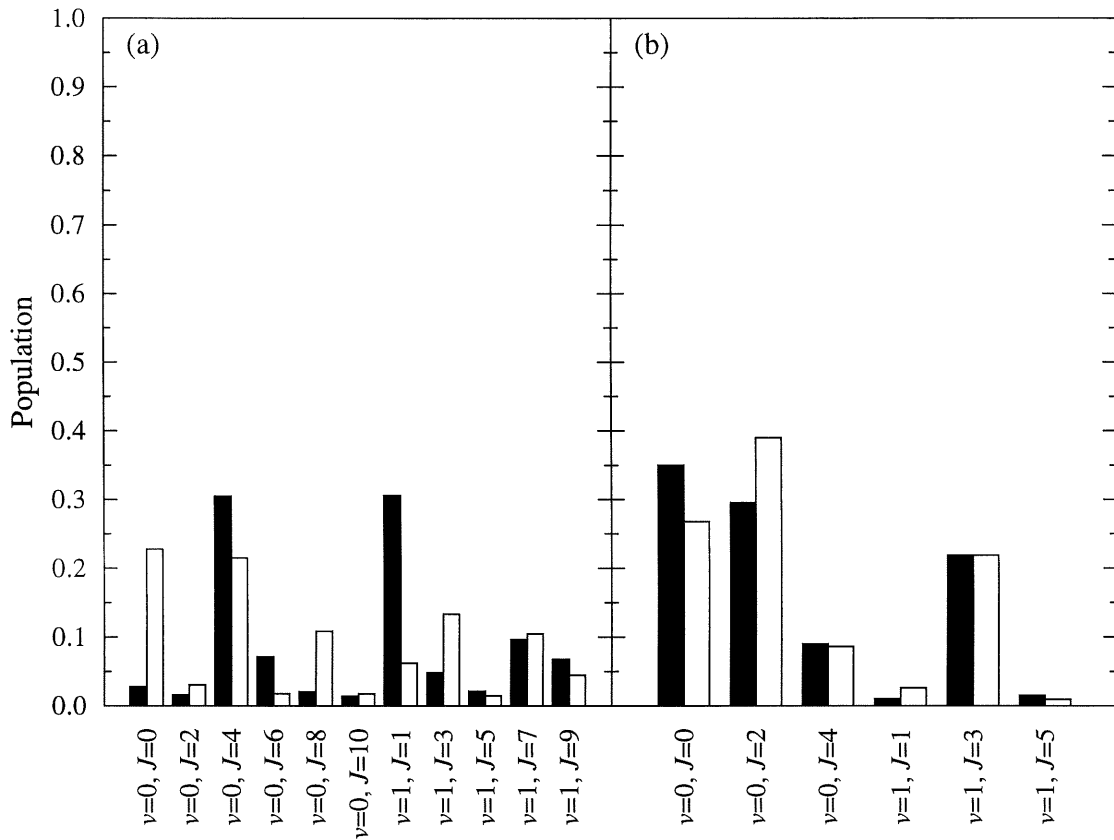


Figure 4.7: Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser ($t_p > 1,7$ ps) pour le vibreur CH modèle Floquet haute fréquence (barres noires) et calcul exact (barres blanches), $\hbar\omega = 3211,3$ cm⁻¹ (en résonance). (a) $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm²; (b) $\mathcal{I} = 10^{12}$ W/cm². Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

En effet, pour la même fréquence mais à une intensité plus faible ($\mathcal{I} = 10^{12}$ W/cm²), figures 4.7(b) et 4.8, le modèle Floquet haute fréquence donne un résultat plus près du calcul exact. Il faudrait donc utiliser plus de deux équations couplées pour obtenir une image fidèle de la dynamique de la molécule à une intensité de 10^{13} W/cm². Ceci est d'autant plus vrai si on considère un modèle comme le vibreur CN puisque, comme nous l'avons vu au chapitre 2, son potentiel est presque harmonique. D'ailleurs, la figure 2.24 montre qu'un laser résonant avec la transition vibrationnelle $0 \rightarrow 1$ induit une population jusque dans l'état $v = 5$. Il sera évidemment impossible de reproduire ce résultat avec l'approximation à deux niveaux utilisée ici, puisque l'inégalité (4.93) ne sera pas respectée pour plusieurs niveaux successifs.

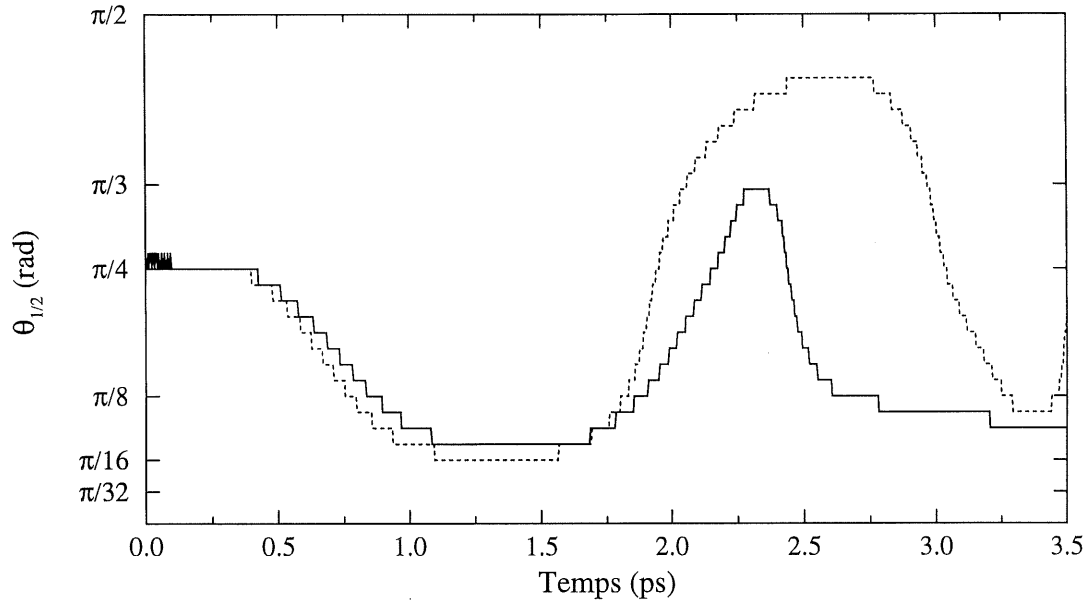


Figure 4.8: $\theta_{1/2}$ pour le vibreur CH, $\mathcal{I} = 10^{12}$ W/cm², $\hbar\omega = 3211,3$ cm⁻¹ (en résonance): modèle Floquet haute fréquence (trait plein) et calcul exact (pointillé). Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7$ ps.

Nous avons noté à la section 2.4 que le mode ν_1 de HCN est peu excité même pour un laser en résonance avec la transition de $v = 0$ à $v = 1$, à cause du faible couplage entre ces niveaux vibrationnels. Notre approximation à deux niveaux devrait donc être plus apte à reproduire les résultats obtenus dans ces conditions. Effectivement, nous voyons à la figure 4.9 que le $\theta_{1/2}$ est bien reproduit tout au long de l'impulsion, avec de petits écarts lors de l'évolution en l'absence de champ. La population ro-vibrationnelle, figure 4.10(a), est aussi très semblable. Si nous passons à la transition $0 \rightarrow 2$ (*i. e.* en prenant $\xi_{n,1} \equiv \xi_{n,v=2,l=-1}$), nous retrouvons une situation comparable au cas du vibreur CH. Les figures 4.10(b) et 4.11 montrent que la dynamique est ici moins bien reproduite. Il faudrait donc passer à des calculs plus complets que ceux obtenus par l'équation (4.109) si l'on désire utiliser le modèle Floquet haute fréquence du ro-vibreur pour l'étude de

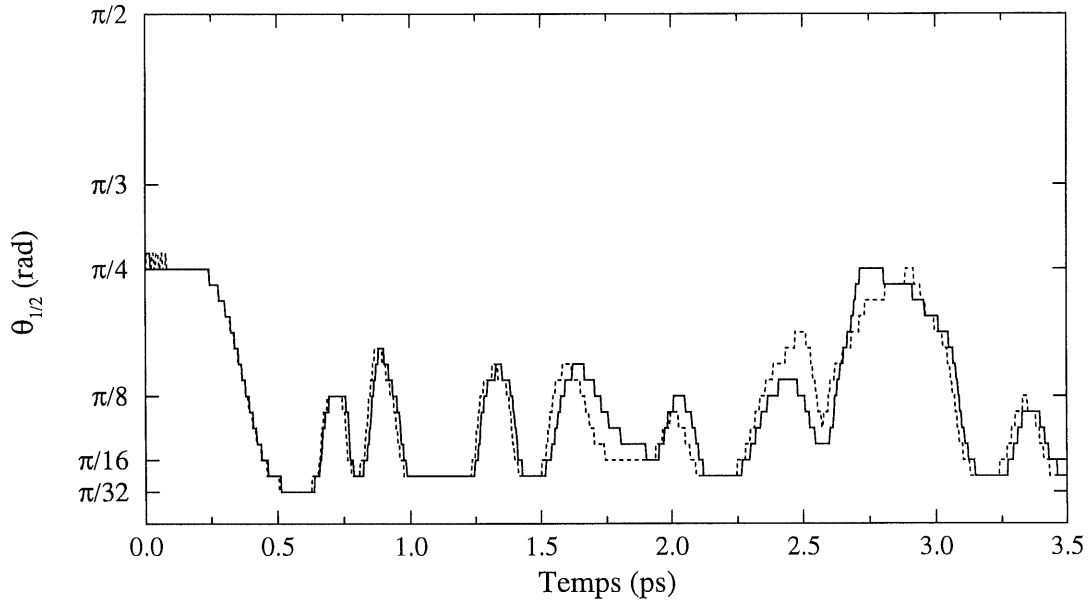


Figure 4.9: $\theta_{1/2}$ pour HCN, $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 2095,4$ cm⁻¹ (résonance $0 \rightarrow 1$): modèle Floquet haute fréquence (trait plein) et calcul exact (pointillé). Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7$ ps.

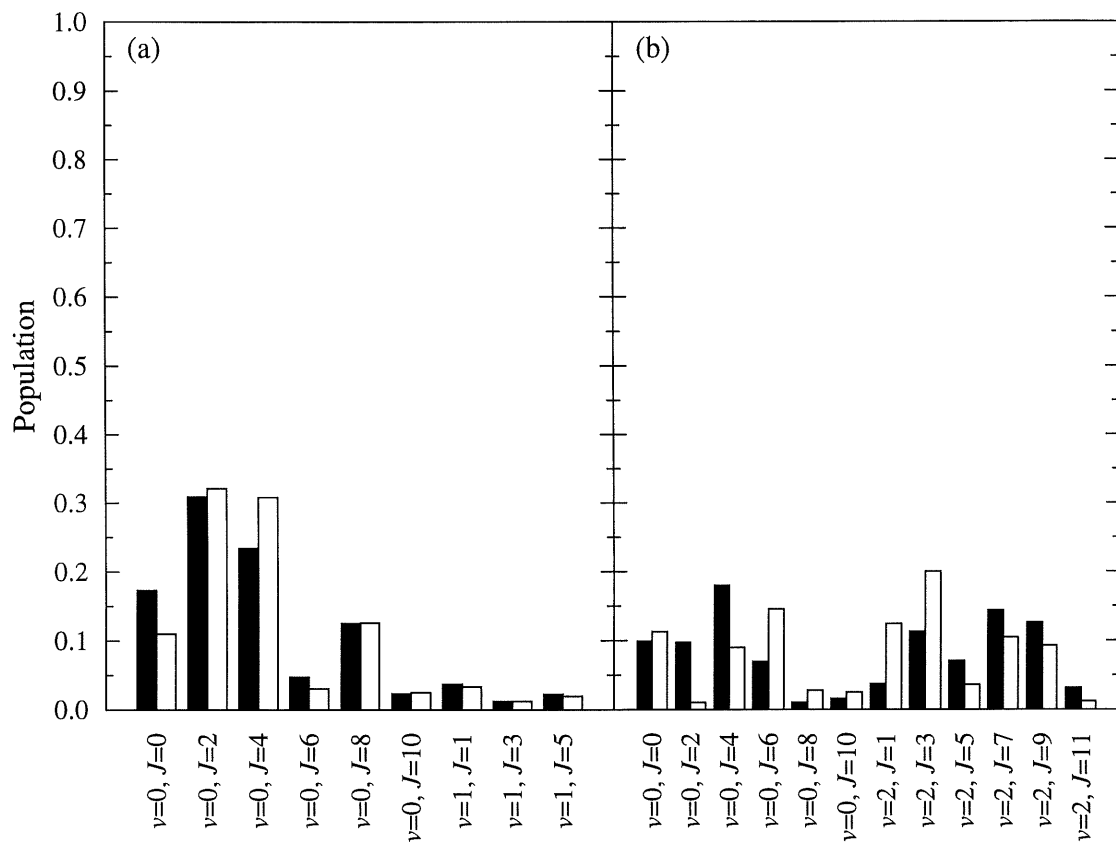


Figure 4.10: Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser ($t > 1,7 \text{ ps}$) pour HCN modèle Floquet haute fréquence (barres noires) et calcul exact (barres blanches), $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$. (a) $\hbar\omega = 2095,4 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 1$). (b) $\hbar\omega = 3352,8 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 2$). Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

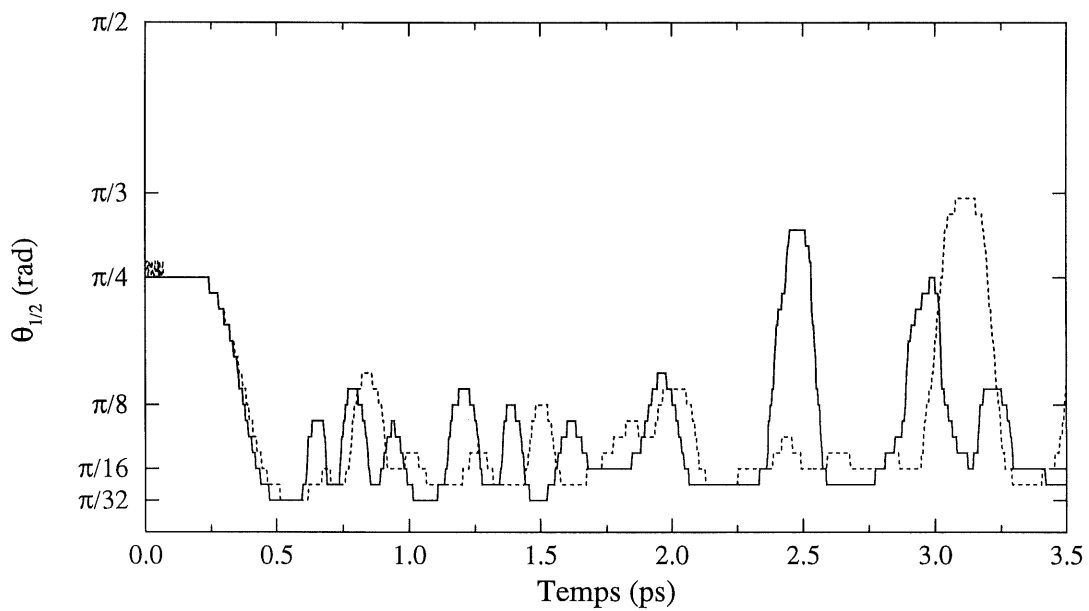


Figure 4.11: $\theta_{1/2}$ pour HCN, $\mathcal{I} = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\hbar\omega = 3352,8 \text{ cm}^{-1}$ (résonance $0 \rightarrow 2$): modèle Floquet haute fréquence (trait plein) et calcul exact (pointillé). Durée totale de l'impulsion: $t_t = 1,7 \text{ ps}$.

l'alignement dans des conditions de résonance vibrationnelle.

Il faut voir aussi que, dans notre modèle du ro-vibreur, nous avons développé les fonctions d'onde ψ_n de l'opérateur Floquet [voir équation (4.77)] sur la base du produit des $\chi_{v,l}(\tau; \theta, t)$ avec les fonctions propres vibrationnelles $\Phi_v(\mathbf{R})$, ces dernières obtenues, équation (1.9), de l'hamiltonien cinétique en \mathbf{R} sans champ. Comme nous l'avons vu, cette approche fonctionne bien si le couplage entre la vibration et le laser n'est pas très fort. Nous pourrions améliorer le modèle Floquet haute fréquence en développant ψ_n sur la base des fonctions propres $\chi_m(\mathbf{R}, \tau; \theta)$ de l'opérateur $\hat{K}_0(\mathbf{R}, \tau; \theta) + \hat{T}_{\mathbf{R}} + V(\mathbf{R}) + \tilde{V}(\mathbf{R}, \theta)$. Ceci demande de calculer numériquement les $\chi_m(\mathbf{R}, \tau; \theta)$ pour chaque valeur de θ (pris comme paramètre), mais permet d'obtenir une solution valide à champ intense. La séparation entre variables "lentes" et "rapides" s'opère alors nettement: la vibration de la molécule et l'oscillation du champ sont considérées sur une même échelle de temps, alors que la dynamique rotationnelle évolue plus lentement.

Nous remarquons de plus que, dans les deux cas où la dynamique de $\theta_{1/2}$ est bien reproduite (figures 4.8 et 4.9), l'écart entre le calcul exact et celui en utilisant la méthode que nous venons de développer s'accroît à l'extinction du laser. Ceci indiquerait que la condition d'adiabaticité (voir section 4.2.1) n'est pas tout à fait respectée et a pour effet de modifier la population ro-vibrationnelle obtenue à la fin de l'impulsion, et expliquerait les écarts plus grands observés lors de l'évolution sans champ (particulièrement pour le vibreur CH à $\mathcal{I} = 10^{12}$ W/cm²).

4.3.3 Cas hors résonance

Dans le cas hors résonance, nous pouvons négliger complètement le membre de droite des équations (4.87), ce qui nous permet de retrouver le même hamiltonien haute fréquence que pour le rotateur rigide, équation (4.60), cette fois avec les paramètres $(B)_{vv}$, $(p)_{vv}$ et $(a)_{vv}$ pris en moyenne sur un niveau vibrationnel. Comme nous avons déjà vu que la propagation avec l'hamiltonien $\hat{H}_\theta^{\text{HF}}$ aboutit à un résultat presque identique à celui du rotateur rigide exact, nous en concluons que nous obtiendrons ici les mêmes résultats que ceux de la section 2.3 pour le rotateur rigide avec les paramètres pris en valeur moyenne sur l'état fondamental. Le développement donné à la section 4.3 fait bien ressortir à quoi est due l'amélioration observée pour le rotateur rigide quand on passe d'un ensemble de paramètres à l'autre: d'un modèle où la molécule est figée à l'équilibre nous en venons à une représentation qui admet la vibration, mais la considère rapide par rapport à la rotation et donc permet de négliger sa dépendance temporelle.

Nous pouvons aussi considérer le cas hors résonance sans pour autant négliger les termes de couplage. Nous présentons à la figure 4.12 les populations rotationnelles obtenues en utilisant l'équation (4.109), avec $\hbar\omega = 1075 \text{ cm}^{-1}$. Il est intéressant de comparer cette figure à celle du chapitre 2 où sont représentées les populations issues du calcul rotateur rigide avec les paramètres moléculaires pris en moyenne sur l'état vibrationnel fondamental (figure 2.21): il en ressort que le fait de considérer explicitement deux niveaux vibrationnels améliore les résultats obtenus. Nous en concluons donc que, même dans le cas hors résonance, les niveaux vibrationnels excités influent sur la dynamique rotationnelle pendant l'interaction avec le laser, bien qu'à la fin de l'impulsion ils ne soient pas peuplés.

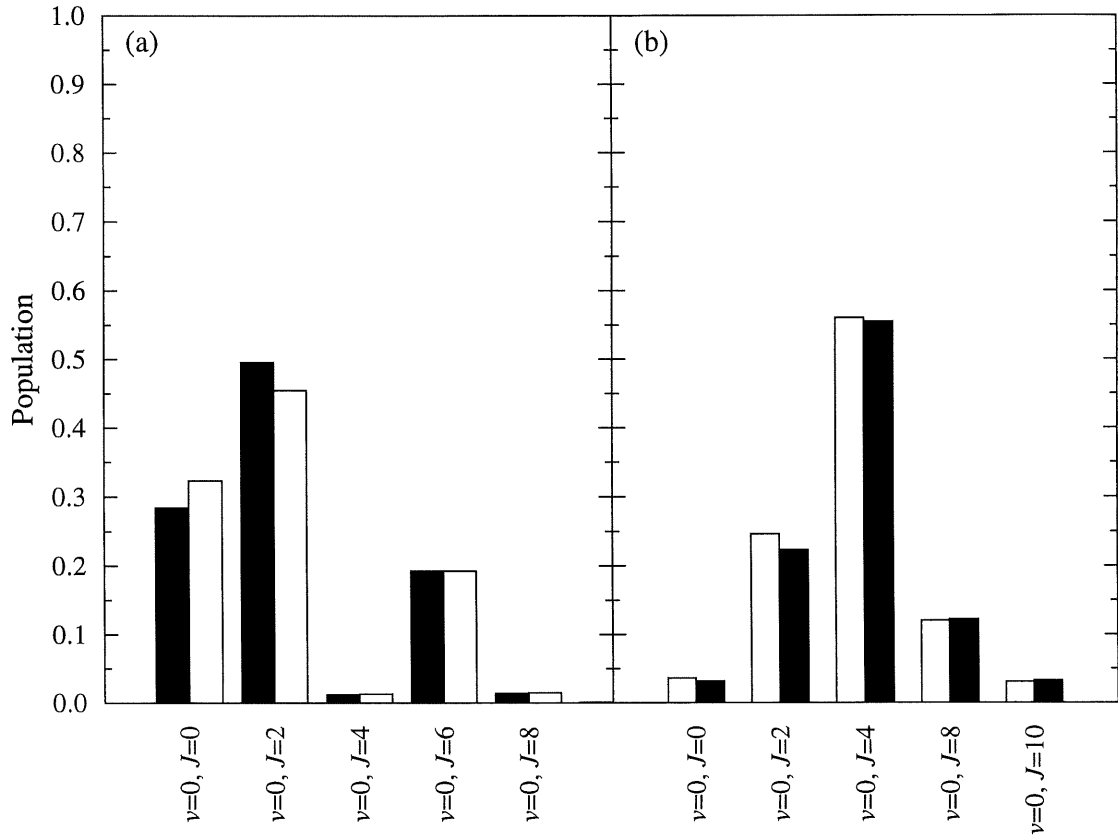


Figure 4.12: Population ro-vibrationnelle à la fin de l'impulsion laser ($t_p > 1,7$ ps) pour le modèle Floquet haute fréquence (barres noires) et calcul exact (barres blanches), $\mathcal{I} = 10^{13}$ W/cm², $\hbar\omega = 1075$ cm⁻¹. (a) vibreur CH; (b) HCN. Seuls les niveaux dont la population excède 1% sont représentés.

Nous avons donc que le modèle Floquet haute fréquence pour un ro-vibrateur représente mieux la rotation d'une molécule, dans un champ infrarouge non résonant avec les vibrations, que le rotateur rigide, sans nécessiter plus de ressources de calcul.

CONCLUSION

Le modèle que nous avons développé au chapitre 1 nous a permis d'étudier la dynamique de l'alignement et de l'orientation d'une molécule linéaire soumise à un champ laser polarisé linéairement. Pour obtenir une mesure quantitative de l'alignement, nous nous sommes servis de la valeur de $\theta_{1/2}$, correspondant au point milieu de la distribution angulaire entre $\theta = 0$ et $\pi/2$ rad.

Partant de l'état fondamental de la molécule ($v = 0$, $J = M = 0$), c'est-à-dire d'une distribution isotrope, nous avons vu que l'alignement est atteint en environ 0,6 ps à une intensité de 10^{13} W/cm². La molécule demeure assez bien alignée pour toute la durée de l'impulsion, bien qu'une variation de la valeur de $\theta_{1/2}$ soit observée. Le fait d'utiliser un laser résonant avec une transition vibrationnelle permet de conserver un meilleur alignement. Cependant, après l'impulsion, la molécule est dans une superposition d'états rotationnels qui évoluent avec des facteurs de phase différents, menant à des déphasages et rephasages périodiques de la distribution angulaire. Dans certains cas particuliers, il a été observé que la molécule ne se désalignait pas complètement une fois le laser éteint, mais passait périodiquement d'un état aligné à un état plus isotrope.

Nous avons vu que la contribution du moment dipolaire peut être négligée dans le cas hors résonance quand la fréquence du laser est suffisamment élevée. En effet, nous avons trouvé, à l'aide d'un modèle classique du rotateur rigide, que l'alignement provient majoritairement de l'interaction du champ avec la polarisabilité. Ce résultat a été confirmé par le modèle Floquet haute fréquence que nous avons développé. Par contre, lorsque le laser est résonant avec une transition vibrationnelle, le moment dipolaire permanent ne peut plus être négligé puisque c'est le terme de couplage $\mu_0 \mathcal{E}$ qui assure ces transitions.

Nous avons montré qu'il est impossible d'obtenir l'orientation, à partir d'un état isotrope, avec un seul laser. Dans le cas où le laser est hors résonance, les transitions rotationnelles proviennent d'absorptions-émissions entre le niveau vibrationnel fondamental et un niveau virtuel, impliquant deux photons, donc une règle de sélection $\Delta J = \pm 2$. La parité de l'état initial est ainsi conservée. Dans le cas où le laser est résonant, les transitions vibrationnelles amènent une règle de sélection $\Delta J = \pm 1$, permettant ainsi un mélange de J de parités différentes. Par contre, une seule parité est alors présente dans un niveau vibrationnel donné, d'où l'absence d'interférence entre états de parité opposée et conséquemment d'asymétrie.

Nous avons mis en évidence la nécessité d'utiliser deux lasers pour obtenir une orientation. En choisissant la combinaison de fréquences $\omega + 2\omega$, cette dernière prise en résonance, nous avons obtenu simultanément des transitions vibrationnelles à un photon *via* le moment dipolaire permanent et des transitions résonantes à deux photons *via* la polarisabilité, menant à l'orientation. Celle-ci n'est pas observée pendant l'interaction avec le laser, mais n'apparaît, brièvement, qu'un certain temps après la fin de l'impulsion. Nous avons noté que le degré d'orientation de la molécule était sensible aux intensités absolues et relatives des deux lasers, de même qu'à la phase relative entre eux.

Le modèle que nous avons développé dans le cadre de la théorie de Floquet nous a permis de rendre compte, par un hamiltonien indépendant du temps, de l'évolution temporelle de la rotation d'une molécule dans un champ laser continu. Ce modèle est basé sur une approximation haute fréquence par laquelle nous considérons que la rotation de la molécule est lente par rapport à la période d'oscillation du laser. Par une seconde approximation, reposant sur l'adiabaticité de la montée de l'amplitude du champ, nous avons traité le cas des lasers pulsés. À l'instar de Friedrich et Herschbach [26,27], nous avons vu que la molécule se retrouve, en présence du champ, dans des états pendulaires.

Nous avons montré qu'il est possible de passer adiabatiquement de l'état rotationnel fondamental à l'état pendulaire de plus basse énergie, de manière à obtenir une molécule alignée sur une très longue période de temps.

Le modèle Floquet haute fréquence étant plus simple à traiter numériquement que les modèles exacts, il offre la possibilité d'entreprendre des études exigeant un plus grand nombre de calculs, par exemple dans le cadre du contrôle optimal [98,99,55]. La procédure demande de faire une série de calculs en modifiant au fur et à mesure les paramètres de la simulation en fonction du résultat obtenu au calcul précédent. Nous pourrions ainsi voir comment il est possible d'améliorer l'alignement et l'orientation.

Dans ce travail, nous n'avons étudié que la molécule HCN. Il serait intéressant de poursuivre cette recherche avec d'autres molécules, afin d'observer les effets du moment d'inertie sur l'alignement des molécules. D'après ce que nous avons trouvé grâce aux modèles classique et Floquet haute fréquence, le rapport des valeurs de la constante rotationnelle, de la polarisabilité et du moment dipolaire permanent permet de déterminer quels sont les termes dominants décrivant la rotation. Cette étude pourrait apporter un éclairage aux questions soulevées récemment sur la présence ou non d'alignement lors de la photodissociation de molécules [22–24], bien que nous soyons dans des conditions différentes de l'expérience.

Notre description de HCN est évidemment incomplète, puisque la molécule y est linéaire. D'où l'intérêt, pour la suite, de lever cette restriction afin de voir comment la flexion affecte la rotation de la molécule et ainsi, son alignement; on sait par ailleurs que la rotation influe sur le processus d'isomérisation $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CNH}$ [100,101]. Une description complète de la molécule nous permettrait de traiter les deux problèmes simultanément.

ANNEXE A

UNITÉS ATOMIQUES

Table de conversion des unités atomiques (tirée des références [48] et [72]).

Grandeur	Unité atomique	Valeur
Masse	m_e	$9,10939 \times 10^{-31}$ kg
Charge	e	$1,60218 \times 10^{-19}$ C
Moment angulaire	\hbar	$1,05457 \times 10^{-34}$ Js
Longueur	$a_0 = \hbar^2/m_e e^2$	$5,29177 \times 10^{-11}$ m
Énergie	$E_h = e^2/a_0$	$4,35975 \times 10^{-18}$ J $2,19474 \times 10^5$ cm $^{-1}$
Temps	$\tau_0 = \hbar^3/m_e e^4$	$2,41887 \times 10^{-17}$ s
Champ électrique	e/a_0^2	$5,14221 \times 10^{11}$ V/m
Moment dipolaire (μ)	ea_0	$8,47836 \times 10^{-30}$ Cm $2,54175$ Debye
Polarisabilité (α)	$e^2 a_0^2/E_h$ a_0^3	$1,64878 \times 10^{-41}$ C 2 m 2 J $^{-1}$ $1,48185 \times 10^{-31}$ m 3
Première hyperpolarisabilité (β)	$e^3 a_0^3/E_h^2$	$3,20636 \times 10^{-53}$ C 3 m 3 J $^{-2}$
Seconde hyperpolarisabilité (γ)	$e^4 a_0^4/E_h^3$	$6,23538 \times 10^{-65}$ C 4 m 4 J $^{-3}$

La conversion d'un champ électrique \mathcal{E}_0 [équation (1.19)] en unités atomiques à une intensité \mathcal{I} en W/cm 2 s'effectue avec la formule:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{I} &= \frac{1}{2} \varepsilon_0 c \mathcal{E}_0^2 \\
 &= 3,50945 \times 10^{16} \mathcal{E}_0^2
 \end{aligned}$$

ANNEXE B

ASPECTS NUMÉRIQUES DES CALCULS

Nous désirons résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H}(t) \Psi(t) \quad (\text{B.1})$$

où l'hamiltonien est donné par l'équation (1.1). Comme indiqué à la section 1.3, nous pouvons calculer l'évolution temporelle de la fonction d'onde par la relation

$$\Psi(t + \delta t) = \exp \left[- (i/\hbar) \delta t \hat{H}(t) \right] \Psi(t) \quad (\text{B.2})$$

De plus, nous avons vu que la dépendance en φ de la fonction d'onde est invariante sous l'action d'un champ laser polarisé linéairement. Nous retrouvons alors un hamiltonien, équation (1.29), indépendant de φ , et un nouveau potentiel, équation (1.28), qui dépend du nombre quantique M . Ceci nous permet de dégager deux cas: $M = 0$, où le potentiel ne dépend que de \mathbf{R} , et $M \neq 0$, qui implique que le potentiel contient le terme $M^2 / \sin^2 \theta$. Ces deux possibilités doivent être traitées séparément du point de vue numérique, puisque dans le second cas nous retrouvons une fonction qui diverge en $\theta = 0$ et π rad.

Nous commencerons par donner une description de la représentation sur une grille de points de la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{R}, \theta, t)$. Ensuite, nous verrons comment résoudre numériquement l'évolution temporelle de la fonction d'onde pour $M = 0$ et $M \neq 0$. Finalement, nous examinerons les questions de la précision et de l'exactitude des calculs que nous avons effectués.

B.1 Description de la grille

La simulation de l'interaction d'un laser avec une molécule triatomique, dont le modèle est donné à la figure 1.1, demande d'énormes ressources informatiques, les calculs étant longs et demandant beaucoup de mémoire. C'est pour cette raison que nous avons considéré, en plus du modèle complet, deux représentations réduites, une ayant seulement un degré de liberté vibrationnel (C–H ou C≡N), l'autre étant un rotateur rigide.

Pour le modèle complet, nous avons développé la fonction d'onde sur une grille de 512 et 64 points pour les coordonnées R et r , respectivement, avec des valeurs s'échelonnant de $R_{\min} = 1,2$ a.u. à $R_{\max} = 16,6$ a.u. et de $r_{\min} = 1,1$ a.u. à $r_{\max} = 3,7$ a.u.. La grille est plus petite en r parce que le puits potentiel est plus étroit dans cette dimension que dans l'autre. Nous avons vérifié qu'en aucun cas la fonction d'onde n'atteignait une des extrémités de la grille (ce qui provoquerait une réflexion). Pour l'angle θ , nous utilisons 65 points allant de 0 à π rad.

Pour les vibrateurs CH et CN, 512 points sont utilisés pour la coordonnée d'élongation, celle-ci allant de $R_{\min} = 1,2$ a.u. à $R_{\max} = 16,6$ a.u. ou de $r_{\min} = 0,8$ a.u. à $r_{\max} = 8,0$ a.u., selon le cas. Nous retrouvons pour l'angle θ la même grille que dans le modèle complet. Pour le rotateur rigide, nous utilisons 129 points en θ .

Les pas de temps (δt) utilisés sont de 1,5 au, permettant un échantillonnage adéquat des fonctions vibrationnelles de HCN (environ 30 points par cycle optique à la fréquence correspondant à l'énergie de dissociation de HCN). La simulation compte un total de 100000 pas en temps, soit environ 3,6 ps, dans tous les cas, sauf pour certains calculs sur une plus longue durée et pour le modèle complet où seule la période d'interaction avec le laser est considérée (soit 1,7 ps, ou 48000 pas en temps). Ceci représente pour les

vibrateurs CH ou CN environ 1/2 heure de temps de calcul sur un CRAY C98, alors que le modèle complet pour HCN prend environ 20 heures sur le même ordinateur. Le calcul du rotateur rigide se fait en moins d'une minute avec un processeur Intel Pentium II à 300 MHz fonctionnant sous Linux.

B.2 Propagation numérique de l'hamiltonien, cas $M = 0$

Avant de procéder à la propagation numérique, nous commençons par appliquer la transformation

$$\Psi(R, r, \theta; t) = \frac{1}{Rr} \tilde{\Psi}(R, r, \theta; t) \quad (\text{B.3})$$

Si nous opérons avec l'hamiltonien (1.29) sur la fonction d'onde, nous obtenons pour l'opérateur $\hat{T}_{\mathbf{R}}$:

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\mathbf{R}} \Psi &= \hat{T}_{\mathbf{R}} \frac{\tilde{\Psi}}{Rr} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_{\text{HCN}}} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) \frac{1}{Rr} \tilde{\Psi} - \frac{\hbar^2}{2\mu_{\text{CN}}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) r^{-1} \frac{\tilde{\Psi}}{Rr} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Nous trouvons aisément que

$$\begin{aligned} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) R^{-1} \tilde{\Psi} &= \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(-1 + R \frac{\partial}{\partial R} \right) \tilde{\Psi} \\ &= \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \tilde{\Psi} \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

avec un résultat similaire en r . La transformation a donc permis l'élimination des dérivées premières en R et r . Finalement, nous retrouvons

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\mathbf{R}} \Psi &= \frac{1}{Rr} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{\text{HCN}}} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_{\text{CN}}} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right] \tilde{\Psi} \\ &= \frac{1}{Rr} \hat{T}'_{\mathbf{R}} \tilde{\Psi} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Les opérateurs \hat{T}_θ , V et \hat{H}_{laser} ne sont pas affectées par la transformation (B.3), puisqu'ils commutent tous avec $(Rr)^{-1}$

En remplaçant dans (B.1), nous retrouvons alors une équation de Schrödinger dépendante du temps pour $\tilde{\Psi}$:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \frac{\tilde{\Psi}(t)}{Rr} &= [\hat{T}_{\mathbf{R}} + B_0 \hat{T}_\theta + V(\mathbf{R}) + \hat{H}_{\text{laser}}] \frac{\tilde{\Psi}(t)}{Rr} \\ i\hbar \frac{1}{Rr} \frac{\partial \tilde{\Psi}(t)}{\partial t} &= \frac{1}{Rr} [\hat{T}'_{\mathbf{R}} + \hat{T}_\theta + V(\mathbf{R}) + \hat{H}_{\text{laser}}] \tilde{\Psi}(t) \\ i\hbar \frac{\partial \tilde{\Psi}(t)}{\partial t} &= [\hat{T}'_{\mathbf{R}} + \hat{T}_\theta + V(\mathbf{R}) + \hat{H}_{\text{laser}}] \tilde{\Psi}(t) \\ &= \hat{H}' \tilde{\Psi}(t) \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Pour effectuer la propagation selon l'équation (B.2), nous devons calculer l'exponentielle de l'hamiltonien \hat{H}' . Comme les différents opérateurs qui le composent ne commutent pas (sauf $V(\mathbf{R})$ et \hat{H}_{laser} entre eux), nous devons utiliser la méthode de l'opérateur fractionné (*split operator method*) [62–64]:

$$\begin{aligned} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \delta t \hat{H}' \right] &= \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \frac{\delta t}{2} (V(\mathbf{R}) + \hat{H}_{\text{laser}}) \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \delta t (\hat{T}'_{\mathbf{R}} + \hat{T}_\theta) \right] \\ &\quad \times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \frac{\delta t}{2} (V(\mathbf{R}) + \hat{H}_{\text{laser}}) \right] \\ &= \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \frac{\delta t}{2} (V(\mathbf{R}) + \hat{H}_{\text{laser}}) \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \frac{\delta t}{2} \hat{T}_\theta \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \delta t \hat{T}'_{\mathbf{R}} \right] \\ &\quad \times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \frac{\delta t}{2} \hat{T}_\theta \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \frac{\delta t}{2} (V(\mathbf{R}) + \hat{H}_{\text{laser}}) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Nous allons présenter, dans les sections suivantes, comment l'application de chacun ces opérateurs est obtenue numériquement.

B.2.1 Opérateur potentiel + champ

En utilisant la formule de Cayley pour exprimer l'exponentielle, nous obtenons

$$\exp \left[-\frac{i}{\hbar} \frac{\delta t}{2} \left(V(\mathbf{R}) + \hat{H}_{\text{laser}} \right) \right] = \frac{1 - (i \delta t / 4 \hbar) \left(V(\mathbf{R}) + \hat{H}_{\text{laser}} \right)}{1 + (i \delta t / 4 \hbar) \left(V(\mathbf{R}) + \hat{H}_{\text{laser}} \right)} \quad (\text{B.9})$$

avec \hat{H}_{laser} donné par l'équation (1.17). Nous pouvons définir

$$A(\mathbf{R}) = 1 - \frac{i \delta t}{4 \hbar} V(\mathbf{R}) \quad (\text{B.10})$$

$$B(\mathbf{R}, \theta) = \frac{i \delta t}{4 \hbar} \mu_0(\mathbf{R}) \cos \theta \quad (\text{B.11})$$

et

$$B'(\mathbf{R}, \theta) = \frac{i \delta t}{4 \hbar} \frac{1}{2} \left[\alpha_{\parallel}(\mathbf{R}) \cos^2 \theta + \alpha_{\perp}(\mathbf{R}) \sin^2 \theta \right] \quad (\text{B.12})$$

et calculer à chaque pas en t

$$C(\mathbf{R}, \theta) = A(\mathbf{R}) + B(\mathbf{R}, \theta) \mathcal{E}(t) + B'(\mathbf{R}, \theta) \mathcal{E}^2(t) \quad (\text{B.13})$$

pour obtenir

$$\exp \left[-i \frac{\delta t}{2 \hbar} \left(V(\mathbf{R}) + \hat{H}_{\text{laser}} \right) \right] \tilde{\psi} = \frac{C(\mathbf{R}, \theta)}{C(\mathbf{R}, \theta)^*} \tilde{\psi} \quad (\text{B.14})$$

B.2.2 Opérateur en θ , par la méthode de Dateo et Metiu

Pour l'opérateur \hat{T}_{θ} , nous utilisons la méthode développée par Dateo et Metiu (voir les références [65,66]), que nous rappelons ici en entier.

Nous avons, par la formule de Cayley,

$$\exp \left[-i \epsilon B(\mathbf{R}) \hat{T}_{\theta} \right] = \exp \left[i \epsilon \frac{\hbar^2}{2I(\mathbf{R})} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
&= \left[1 + \frac{i\epsilon}{2} \frac{\hbar^2}{2I(\mathbf{R})} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \\
&\quad \times \left[1 - \frac{i\epsilon}{2} \frac{\hbar^2}{2I(\mathbf{R})} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right]^{-1}
\end{aligned} \tag{B.15}$$

avec

$$\epsilon = \frac{\delta t}{2\hbar} \tag{B.16}$$

En posant $\psi' \equiv \tilde{\Psi}(t + \delta t)$ et $\psi \equiv \tilde{\Psi}(t)$, nous pouvons écrire

$$\begin{aligned}
\psi' &= \exp \left[-i\epsilon B(\mathbf{R}) \hat{T}_\theta \right] \psi \\
\left[1 - \frac{i\epsilon}{2} \frac{\hbar^2}{2I(\mathbf{R})} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \psi' &= \left[1 + \frac{i\epsilon}{2} \frac{\hbar^2}{2I(\mathbf{R})} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \psi \\
\left[1 - \frac{i\delta t \hbar}{8I(\mathbf{R})} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \psi' &= \left[1 + \frac{i\delta t \hbar}{8I(\mathbf{R})} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \psi
\end{aligned} \tag{B.17}$$

En multipliant à gauche de chaque côté par $(2I/\hbar) \sin \theta$, nous obtenons

$$\left[\frac{2I(\mathbf{R})}{\hbar} \sin \theta - \frac{i\delta t}{4} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \psi' = \left[\frac{2I(\mathbf{R})}{\hbar} \sin \theta + \frac{i\delta t}{4} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \psi \tag{B.18}$$

ou, en posant $A = 2I/\hbar$ et $B = -\delta t/4$,

$$\left[A \sin \theta + iB \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \psi' = \left[A \sin \theta - iB \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \psi \tag{B.19}$$

Prenant la variable discrète $\theta \equiv \pi q/N$, nous exprimons la fonction d'onde ψ comme la transformée de Fourier en cosinus

$$\psi = \sum_{k=0}^N \zeta_k \psi_k \cos \frac{\pi k q}{N} \tag{B.20}$$

avec $\zeta_{k=0,N} = 1$ et $\zeta_{k \neq 0,N} = 2$. Nous avons alors

$$\begin{aligned} & A \sum_{k=0}^N \zeta_k \psi'_k \sin \frac{\pi q}{N} \cos \frac{\pi k q}{N} + iB \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \sum_{k=0}^N \zeta_k \psi'_k \cos \frac{\pi k q}{N} \\ &= A \sum_{k=0}^N \zeta_k \psi_k \sin \frac{\pi q}{N} \cos \frac{\pi k q}{N} - iB \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \sum_{k=0}^N \zeta_k \psi_k \cos \frac{\pi k q}{N} \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

À l'aide des relations trigonométriques

$$\sin a \cos b = \frac{1}{2} [\sin (a + b) + \sin (a - b)] \quad (\text{B.22})$$

$$\sin a \sin b = -\frac{1}{2} [\cos (a + b) - \cos (a - b)] \quad (\text{B.23})$$

nous trouvons

$$\sin \theta \cos k\theta = \frac{1}{2} [\sin (k + 1) \theta + \sin (1 - k) \theta] \quad (\text{B.24})$$

et

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \theta} \sum_{k=0}^N \zeta_k \psi'_k \cos k\theta &= - \sum_{k=0}^N \zeta_k \psi'_k k \sin k\theta \\ \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \sum_{k=0}^N \zeta_k \psi'_k \cos k\theta &= - \sum_{k=0}^N \zeta_k \psi'_k k \sin \theta \sin k\theta \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k=0}^N \zeta_k \psi'_k k [\cos (k + 1) \theta - \cos (1 - k) \theta] \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \sum_{k=0}^N \zeta_k \psi'_k \cos k\theta &= -\frac{1}{2} \sum_{k=0}^N \zeta_k \psi'_k k [(k + 1) \sin (k + 1) \theta \\ &\quad - (1 - k) \sin (1 - k) \theta] \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

En utilisant les résultats (B.24) et (B.25) dans (B.21):

$$\begin{aligned} & \frac{A}{2} \sum_{k=0}^N \zeta_k \psi'_k [\sin (1 + k) \theta + \sin (1 - k) \theta] \\ & - \frac{iB}{2} \sum_{k=0}^N \zeta_k \psi'_k k [(1 + k) \sin (1 + k) \theta - (1 - k) \sin (1 - k) \theta] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{A}{2} \sum_{k=0}^N \zeta_k \psi_k [\sin(1+k)\theta + \sin(1-k)\theta] \\
&\quad + \frac{iB}{2} \sum_{k=0}^N \zeta_k \psi_k k [(1+k) \sin(1+k)\theta - (1-k) \sin(1-k)\theta] \quad (B.26)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\frac{A}{2} \sum_{k=1}^N \zeta_k \psi'_k [\sin(1+k)\theta + \sin(1-k)\theta] + A\psi'_0 \sin \theta \\
&- \frac{iB}{2} \sum_{k=1}^N \zeta_k \psi'_k k [(1+k) \sin(1+k)\theta - (1-k) \sin(1-k)\theta] \\
&= \frac{A}{2} \sum_{k=1}^N \zeta_k \psi_k [\sin(1+k)\theta + \sin(1-k)\theta] + A\psi_0 \sin \theta \\
&\quad + \frac{iB}{2} \sum_{k=1}^N \zeta_k \psi_k k [(1+k) \sin(1+k)\theta - (1-k) \sin(1-k)\theta] \quad (B.27)
\end{aligned}$$

En modifiant les indices de sommation, nous pouvons tout récrire en $\sin k\theta$ ($k=0$ n'apparaît pas puisque $\sin 0 = 0$)

$$\begin{aligned}
&\frac{A}{2} \sum_{k=2}^{N+1} \zeta_{k-1} \psi'_{k-1} \sin k\theta - \frac{A}{2} \sum_{k=1}^{N-1} \zeta_{k+1} \psi'_{k+1} \sin k\theta + A\psi'_0 \sin \theta \\
&- \frac{iB}{2} \sum_{k=2}^{N+1} \zeta_{k-1} \psi'_{k-1} k(k-1) \sin k\theta + \frac{iB}{2} \sum_{k=1}^{N-1} \zeta_{k+1} \psi'_{k+1} k(k+1) \sin k\theta \\
&= \frac{A}{2} \sum_{k=2}^{N+1} \zeta_{k-1} \psi_{k-1} \sin k\theta - \frac{A}{2} \sum_{k=1}^{N-1} \zeta_{k+1} \psi_{k+1} \sin k\theta + A\psi_0 \sin \theta \\
&\quad + \frac{iB}{2} \sum_{k=2}^{N+1} \zeta_{k-1} \psi_{k-1} k(k-1) \sin k\theta - \frac{iB}{2} \sum_{k=1}^{N-1} \zeta_{k+1} \psi_{k+1} k(k+1) \sin k\theta \quad (B.28)
\end{aligned}$$

Dans le cas où $k=1$:

$$-A\psi'_2 \sin \theta + 2iB\psi'_2 \sin \theta + A\psi'_0 \sin \theta = -A\psi_2 \sin \theta - 2iB\psi_2 \sin \theta + A\psi_0 \sin \theta \quad (B.29)$$

$$(-A + 2iB) \psi'_2 + A\psi'_0 = (-A - 2iB) \psi_2 + A\psi_0 \quad (B.30)$$

$$\psi'_0 = \frac{A - 2iB}{A} \psi'_2 + \psi_0 - \frac{A + 2iB}{A} \psi_2 \quad (\text{B.31})$$

Dans le cas où $1 < k < N$:

$$\begin{aligned} & \frac{A}{2} \zeta_{k-1} \psi'_{k-1} - \frac{A}{2} \zeta_{k+1} \psi'_{k+1} - \frac{iB}{2} \zeta_{k-1} \psi'_{k-1} k(k-1) + \frac{iB}{2} \zeta_{k+1} \psi'_{k+1} k(k+1) \\ &= \frac{A}{2} \zeta_{k-1} \psi_{k-1} - \frac{A}{2} \zeta_{k+1} \psi_{k+1} + \frac{iB}{2} \zeta_{k-1} \psi_{k-1} k(k-1) - \frac{iB}{2} \zeta_{k+1} \psi_{k+1} k(k+1) \end{aligned} \quad (\text{B.32})$$

$$\begin{aligned} & \left[\frac{A}{2} \zeta_{k-1} - \frac{iB}{2} \zeta_{k-1} k(k-1) \right] \psi'_{k-1} + \left[\frac{A}{2} \zeta_{k+1} + \frac{iB}{2} \zeta_{k+1} k(k+1) \right] \psi'_{k+1} \\ &= \left[\frac{A}{2} \zeta_{k-1} + \frac{iB}{2} \zeta_{k-1} k(k-1) \right] \psi_{k-1} + \left[\frac{A}{2} \zeta_{k+1} - \frac{iB}{2} \zeta_{k+1} k(k+1) \right] \psi_{k+1} \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

Comme pour $1 < k < N$, $\zeta_{k-1} = 2$ et que pour $1 < k < N-1$, $\zeta_{k+1} = 2$, nous pouvons remplacer tous les ζ par 2 (le cas $k = N-1$ avec $\zeta_{k+1} = \zeta_N = 1$ ne pose pas problème puisque $\psi_N = 0$ comme on le verra plus loin), alors

$$\begin{aligned} & [A - iBk(k-1)] \psi'_{k-1} - [A - iBk(k+1)] \psi'_{k+1} \\ &= [A + iBk(k-1)] \psi_{k-1} - [A + iBk(k+1)] \psi_{k+1} \end{aligned} \quad (\text{B.34})$$

$$\psi'_{k-1} = \frac{A - iBk(k+1)}{A - iBk(k-1)} \psi'_{k+1} + \frac{A + iBk(k-1)}{A - iBk(k-1)} \psi_{k-1} - \frac{A + iBk(k+1)}{A - iBk(k-1)} \psi_{k+1} \quad (\text{B.35})$$

On remarque que l'équation (B.35) se résume à (B.31) pour $k = 1$. La relation est donc valide pour $1 \leq k < N$. Pour $k = N, N+1$, on a

$$\frac{A}{2} \zeta_{k-1} \psi'_{k-1} - \frac{iBk(k-1)}{2} \zeta_{k-1} \psi'_{k-1} = \frac{A}{2} \zeta_{k-1} \psi_{k-1} + \frac{iBk(k-1)}{2} \zeta_{k-1} \psi_{k-1} \quad (\text{B.36})$$

$$\psi'_{k-1} = \frac{A + iBk(k-1)}{A - iBk(k-1)} \psi_{k-1} \quad (\text{B.37})$$

$\psi_{N-1,N}$ est donc invariant dans le temps en posant

$$\psi_{N-1} = \psi_N = 0 \quad (\text{B.38})$$

ce qui revient à négliger les composantes de ψ les plus rapidement oscillantes en θ et sera valable si N est choisi suffisamment grand.

Nous pouvons récrire la relation (B.35) comme

$$\begin{aligned} \psi'_k = & \frac{A - iB(k+1)(k+2)}{A - iBk(k+1)} \psi'_{k+2} + \frac{A + iBk(k+1)}{A - iBk(k+1)} \psi_k \\ & - \frac{A + iB(k+1)(k+2)}{A - iBk(k+1)} \psi_{k+2} \end{aligned} \quad (\text{B.39})$$

valable pour $0 \leq k < N-1$. En définissant

$$D = A + iB(k+1)(k+2) = \frac{2I(\mathbf{R})}{\hbar} - \frac{i\delta t}{4}(k+1)(k+2) \quad (\text{B.40})$$

et

$$E = A + iBk(k+1) = \frac{2I(\mathbf{R})}{\hbar} - \frac{i\delta t}{4}k(k+1) \quad (\text{B.41})$$

nous calculons à chaque pas en temps

$$\exp[-i\epsilon B(\mathbf{R})\hat{T}_\theta] \psi_k = \psi'_k = \frac{D^*}{E^*} \psi'_{k+2} + \frac{E}{E^*} \psi_k - \frac{D}{E^*} \psi_{k+2} \quad (\text{B.42})$$

de manière récursive en démarrant avec la relation (B.38).

B.2.3 Opérateur en \mathbf{R}

Nous allons suivre ici la méthode donnée par Fleck et collaborateurs [62–64]. Nous avons

$$\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\delta t \hat{H}'_{\mathbf{R}}\right] = \exp\left[\frac{i\hbar\delta t}{2}\left(\mu_{\text{HCN}}^{-1}\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \mu_{\text{CN}}^{-1}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right)\right] \quad (\text{B.43})$$

Soit $\chi = \mathcal{F}_{\mathbf{R}}(\tilde{\psi})$ la transformée de Fourier discrète en deux dimensions [$\mathbf{R} = (R, r)$] de $\tilde{\psi}$, *i. e.*

$$\chi(k_R, k_r) = \sum_{n_R=0}^{N_R-1} \sum_{n_r=0}^{N_r-1} \tilde{\psi}(n_R, n_r) \exp\left(\frac{2\pi i k_R n_R}{N_R}\right) \exp\left(\frac{2\pi i k_r n_r}{N_r}\right) \quad (\text{B.44})$$

et réciproquement $\tilde{\psi} = \mathcal{F}_{\mathbf{R}}^{-1}(\chi)$

$$\tilde{\psi}(n_R, n_r) = \frac{1}{N_R N_r} \sum_{k_R=-N_R/2+1}^{N_R/2} \sum_{k_r=-N_r/2+1}^{N_r/2} \chi(k_R, k_r) \exp\left(\frac{-2\pi i k_R n_R}{N_R}\right) \exp\left(\frac{-2\pi i k_r n_r}{N_r}\right) \quad (\text{B.45})$$

avec

$$\frac{R - R_{\min}}{N_R \Delta R} = \frac{n_R}{N_R} \quad (\text{B.46})$$

et

$$\frac{r - r_{\min}}{N_r \Delta r} = \frac{n_r}{N_r} \quad (\text{B.47})$$

où N_x est le nombre de points en x et Δx l'espacement de ces points sur la grille. Dans l'espace de Fourier, le passage de $\chi(t)$ à $\chi(t + \delta t)$, avec l'hamiltonien (B.43), est assuré par la relation

$$\chi(k_R, k_r, t + \delta t) = \chi(k_R, k_r, t) \exp \left\{ -2i\pi^2 \hbar \delta t \left[\mu_{\text{HCN}}^{-1} \left(\frac{k_R}{N_R \Delta R} \right)^2 + \mu_{\text{CN}}^{-1} \left(\frac{k_r}{N_r \Delta r} \right)^2 \right] \right\} \quad (\text{B.48})$$

En déterminant au préalable la matrice

$$\mathbf{G}(k_R, k_r) = \exp \left\{ -2i\pi^2 \hbar \delta t \left[\mu_{\text{HCN}}^{-1} \left(\frac{k_R}{N_R \Delta R} \right)^2 + \mu_{\text{CN}}^{-1} \left(\frac{k_r}{N_r \Delta r} \right)^2 \right] \right\} \quad (\text{B.49})$$

nous n'avons qu'à calculer à chaque pas en temps:

$$\exp \left[-i\hbar \delta t \hat{H}'_{\mathbf{R}} \right] \tilde{\psi} = \mathcal{F}_{\mathbf{R}}^{-1} \left(\mathbf{G}(k_R, k_r) \mathcal{F}_{\mathbf{R}} (\tilde{\psi}) \right) \quad (\text{B.50})$$

B.3 Application des opérateurs, cas $M \neq 0$

Au lieu de la transformation (B.3), nous allons utiliser ici la transformation de contact [67]:

$$\psi(\mathbf{R}, \theta, \varphi; t) = \frac{e^{iM\varphi}}{Rr\sqrt{\sin \theta}} \tilde{\psi}(\mathbf{R}, \theta; t) \quad (\text{B.51})$$

Nous retrouvons alors pour $\hat{H}_{\mathbf{R}}$ le même résultat qu'à la section B.2:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\mathbf{R}} \psi &= \frac{e^{iM\varphi}}{Rr\sqrt{\sin \theta}} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{\text{HCN}}} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_{\text{CN}}} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right] \tilde{\psi} \\ &= \frac{e^{iM\varphi}}{Rr\sqrt{\sin \theta}} \hat{H}'_{\mathbf{R}} \tilde{\psi} \end{aligned} \quad (\text{B.52})$$

L'opérateur \hat{T}_θ devient

$$\begin{aligned} B(\mathbf{R})\hat{T}_\theta\psi &= -\frac{\hbar^2}{2I(\mathbf{R})} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) \right] \frac{e^{iM\varphi}}{Rr\sqrt{\sin\theta}} \tilde{\psi} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2I(\mathbf{R})} \frac{e^{iM\varphi}}{Rr} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) \right] \sin^{-1/2}\theta \tilde{\psi} \end{aligned} \quad (\text{B.53})$$

En utilisant

$$\frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin^{-1/2}\theta \tilde{\psi} \right) = -\frac{1}{2} \sin^{-3/2}\theta \cos\theta \tilde{\psi} + \sin^{-1/2}\theta \frac{\partial\tilde{\psi}}{\partial\theta} \quad (\text{B.54})$$

$$\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin^{-1/2}\theta \tilde{\psi} \right) = -\frac{1}{2} \sin^{-1/2}\theta \cos\theta \tilde{\psi} + \sin^{1/2}\theta \frac{\partial\tilde{\psi}}{\partial\theta} \quad (\text{B.55})$$

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) \right] \sin^{-1/2}\theta \tilde{\psi} &= \frac{1}{4} \sin^{-3/2}\theta \cos^2\theta \tilde{\psi} + \frac{1}{2} \sin^{1/2}\theta \tilde{\psi} \\ &\quad - \frac{1}{2} \sin^{-1/2}\theta \cos\theta \frac{\partial\tilde{\psi}}{\partial\theta} + \frac{1}{2} \sin^{-1/2}\theta \cos\theta \frac{\partial\tilde{\psi}}{\partial\theta} \\ &\quad + \sin^{1/2}\theta \frac{\partial^2\tilde{\psi}}{\partial\theta^2} \\ &= \frac{1}{4} \sin^{-3/2}\theta \left(1 - \sin^2\theta \right) \tilde{\psi} + \frac{1}{2} \sin^{1/2}\theta \tilde{\psi} \\ &\quad + \sin^{1/2}\theta \frac{\partial^2\tilde{\psi}}{\partial\theta^2} \\ &= \frac{1}{4} \sin^{-3/2}\theta + \frac{1}{4} \sin^{1/2}\theta \tilde{\psi} + \sin^{1/2}\theta \frac{\partial^2\tilde{\psi}}{\partial\theta^2} \end{aligned} \quad (\text{B.56})$$

nous obtenons

$$B(\mathbf{R})\hat{T}_\theta\psi = -\frac{\hbar^2}{2I(\mathbf{R})} \frac{e^{iM\varphi}}{Rr\sqrt{\sin\theta}} \left(\frac{1}{4\sin^2\theta} + \frac{1}{4} + \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} \right) \tilde{\psi} \quad (\text{B.57})$$

Nous allons utiliser

$$\hat{T}'_\theta = -\frac{\hbar^2}{2I(\mathbf{R})} \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} \quad (\text{B.58})$$

et ajouter le terme

$$-\frac{\hbar^2}{2I(\mathbf{R})} \left(\frac{1}{4\sin^2\theta} + \frac{1}{4} \right) \quad (\text{B.59})$$

au potentiel, ce qui nous donne:

$$V'(\mathbf{R}, \theta, t) = V(\mathbf{R}) + \hat{H}_{\text{laser}} + \frac{\hbar^2}{8I(\mathbf{R})} \left(\frac{4M^2 - 1}{\sin^2 \theta} - 1 \right) \quad (\text{B.60})$$

Nous procédons alors comme à la section B.2, seuls les opérateurs potentiel+champ et \hat{T}_θ demandant une modification.

B.3.1 Opérateur potentiel + champ

Nous retrouvons ici le même résultat qu'à la section B.2.1, à la différence que nous utilisons comme valeur de A

$$A(\mathbf{R}, \theta) = 1 - \frac{i \delta t}{4\hbar} \left[V(\mathbf{R}) + \frac{\hbar^2}{8I(\mathbf{R})} \left(\frac{4M^2 - 1}{\sin^2 \theta} - 1 \right) \right] \quad (\text{B.61})$$

en notant les cas particuliers $A(\mathbf{R}, \theta = 0) = A(\mathbf{R}, \theta = \pi) = 0$.

B.3.2 Opérateur en θ

Nous avons l'opérateur

$$\exp \left[-\frac{i \delta t}{\hbar} B(\mathbf{R}) \hat{T}_\theta \right] = \exp \left[\frac{i \hbar \delta t}{4I(\mathbf{R})} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right] \quad (\text{B.62})$$

La fonction $\tilde{\psi}$ est définie dans le domaine $\theta = [0, \pi]$. Pour pouvoir employer la transformée de Fourier, nous devons étendre cette fonction à l'intervalle $[0, 2\pi]$. Définissons

$$\phi(\theta) = \begin{cases} \tilde{\psi}(\theta) & 0 \leq \theta \leq \pi \\ -\tilde{\psi}(2\pi - \theta) & \pi \leq \theta < 2\pi \end{cases} \quad (\text{B.63})$$

Alors soit $\chi = \mathcal{F}_\theta(\phi)$ la transformée de Fourier discrète en θ de ϕ , *i. e.*

$$\chi(k_\theta) = \sum_{n_\theta=0}^{2N_\theta-1} \phi(n_\theta) \exp \left(\frac{2\pi i k_\theta n_\theta}{2N_\theta} \right) \quad (\text{B.64})$$

et réciproquement $\phi = \mathcal{F}_\theta^{-1}(\chi)$

$$\phi(n_\theta) = \frac{1}{2N_\theta} \sum_{k_\theta=-N_\theta+1}^{N_\theta} \chi(k_\theta) \exp\left(\frac{-2\pi i k_\theta n_\theta}{2N_\theta}\right) \quad (\text{B.65})$$

avec

$$\frac{\theta}{2\pi} = \frac{n_\theta}{2N_\theta} \quad (\text{B.66})$$

où $N_\theta + 1$ est le nombre de points de grille en θ . Suivant ce que nous avons à la section B.2.3, nous trouvons ici:

$$\chi(k_\theta, t + \delta t) = \chi(k_\theta, t) \exp\left[-\frac{i\hbar \delta t}{4I(\mathbf{R})} k_\theta^2\right] \quad (\text{B.67})$$

En calculant au préalable

$$D(k_\theta) = \exp\left[-\frac{i\hbar \delta t}{4I(\mathbf{R})} k_\theta^2\right] \quad (\text{B.68})$$

nous obtenons l'évolution de la fonction d'onde par:

$$\exp\left[-\frac{i}{\hbar} \frac{\delta t}{2} B(\mathbf{R}) \hat{T}_\theta\right] \tilde{\psi} = \mathcal{F}_\theta^{-1}(D(k_\theta) \mathcal{F}_\theta(\phi)) \quad (\text{B.69})$$

B.4 Erreur et incertitude

Tout calcul numérique est sujet à des erreurs provenant de la représentation finie des nombres dans un ordinateur, ainsi que de la précision des algorithmes utilisés. Dans le premier cas, l'incertitude due à l'arrondissement peut atteindre une valeur maximale de $N\epsilon_m$, où N est le nombre d'opérations effectuées et ϵ_m la précision de la machine [102,103]. Cette dernière est égale à $2,22 \times 10^{-16}$ pour un ordinateur CRAY utilisé en mode simple précision (soit une représentation en 64 octets pour un nombre réel, l'équivalent de la double précision sur la plupart des autres ordinateurs). Les plus longs calculs effectués pour le modèle complet comptent environ $3,2 \times 10^{13}$ opérations à virgule flottante, entraînant en une erreur d'arrondissement maximale de 7×10^{-3} . Dans le cas des modèles

vibrateurs CH ou CN, le nombre d'opérations tombe à $9,3 \times 10^{11}$ et conduit à une erreur plus faible, de l'ordre de 2×10^{-4} . Dans tous les cas, l'erreur est donc inférieure à 1%.

L'algorithme de propagation de la fonction d'onde (voir ci-dessus) repose sur la méthode de factorisation des opérateurs de troisième ordre [62–64], méthode unitaire où les termes en $O(\delta t^3)$ sont négligés. La méthode existe aussi pour des ordres supérieurs [104,105], mais l'ordre 3 est suffisant pour les pas en temps que nous utilisons, la stabilité de l'algorithme avec notre hamiltonien ayant été vérifiée par la conservation de la norme et de l'énergie lors d'une propagation en l'absence du champ.

Aucune évaluation de l'exactitude des résultats ne peut être faite, celle-ci dépendant de l'habilité de la surface de potentiel, du moment dipolaire permanent et de la polarisabilité (tous provenant de calculs *ab initio*) à reproduire le comportement réel de la molécule HCN. De plus, nous avons considéré que l'angle de flexion était fixe, ce qui ne permet que des résultats approximatifs, bien que nous nous plaçons dans des conditions telles que ce que nous négligeons soit effectivement faible.

ANNEXE C

COMPLÉMENT AU TRAITEMENT FLOQUET HAUTE FRÉQUENCE

C.1 Calcul des éléments de matrice de l'opérateur \hat{T}_θ

C.1.1 Rotateur rigide

Par l'équation (1.24) nous trouvons:

$$\langle \chi_l | \hat{T}_\theta | \chi_{l'} \rangle_\tau \xi_{n,l'} = \langle \chi_l | \chi_{l'} \rangle_\tau \hat{T}_\theta \xi_{n,l'} + \xi_{n,l'} \langle \chi_l | \hat{T}_\theta \chi_{l'} \rangle_\tau - 2 \left\langle \chi_l \left| \frac{\partial \chi_{l'}}{\partial \theta} \right\rangle_\tau \frac{\partial}{\partial \theta} \xi_{n,l'} \quad (\text{C.1})$$

Pour le premier terme, nous avons

$$\langle \chi_l | \chi_{l'} \rangle_\tau = \delta_{l',l} \quad (\text{C.2})$$

Pour le second terme, nous commençons par écrire:

$$\begin{aligned} \hat{T}_\theta \chi_{l'} &= -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) e^{-ig} e^{il'\tau} \\ &= e^{il'\tau} \left[-\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(-i \sin \theta e^{-ig} \frac{\partial g}{\partial \theta} \right) \right] \\ &= e^{il'\tau} \left\{ \frac{i}{\sin \theta} \left[\cos \theta e^{-ig} \frac{\partial g}{\partial \theta} - i \sin \theta e^{-ig} \left(\frac{\partial g}{\partial \theta} \right)^2 + \sin \theta e^{-ig} \frac{\partial^2 g}{\partial \theta^2} \right] \right\} \\ &= e^{-ig} e^{il'\tau} \left[i \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial g}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial g}{\partial \theta} \right)^2 + i \frac{\partial^2 g}{\partial \theta^2} \right] \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

Les dérivées de g sont données par:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial \theta} &= \frac{\partial}{\partial \theta} \left[p \cos \theta \cos \tau + \frac{1}{2} (a_{\parallel} \cos^2 \theta + a_{\perp} \sin^2 \theta) \sin 2\tau \right] \\ &= -p \sin \theta \cos \tau - (a_{\parallel} - a_{\perp}) \sin \theta \cos \theta \sin 2\tau \\ &= -p \sin \theta \cos \tau - \frac{a}{2} \sin 2\theta \sin 2\tau \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

avec $a = a_{\parallel} - a_{\perp}$,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial g}{\partial \theta}\right)^2 &= p^2 \sin^2 \theta \cos^2 \tau + \frac{a^2}{4} \sin^2 2\theta \sin^2 2\tau + \frac{pa}{2} \sin \theta \sin 2\theta \cos \tau \sin 2\tau \\
&= \frac{p^2}{2} \sin^2 \theta (1 + \cos 2\tau) + \frac{a^2}{8} \sin^2 2\theta (1 - \cos 4\tau) \\
&\quad + \frac{pa}{2} \sin^2 \theta \cos \theta (\sin 3\tau + \sin \tau)
\end{aligned} \tag{C.5}$$

et

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 g}{\partial \theta^2} &= \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial g}{\partial \theta} \right) = \frac{\partial}{\partial \theta} \left(-p \sin \theta \cos \tau - \frac{a}{2} \sin 2\theta \sin 2\tau \right) \\
&= -p \cos \theta \cos \tau - a \cos 2\theta \sin 2\tau
\end{aligned} \tag{C.6}$$

En reportant ce résultat dans l'équation (C.3), nous obtenons:

$$\begin{aligned}
\hat{T}_{\theta} \chi_{l'} &= \chi_{l'} \left[-ip \cos \theta \cos \tau - ia \cos^2 \theta \sin 2\tau + \frac{p^2}{2} \sin^2 \theta (1 + \cos 2\tau) \right. \\
&\quad + \frac{a^2}{8} \sin^2 2\theta (1 - \cos 4\tau) + \frac{pa}{2} \sin^2 \theta \cos \theta (\sin 3\tau + \sin \tau) \\
&\quad \left. - ip \cos \theta \cos \tau - ia \cos 2\theta \sin 2\tau \right]
\end{aligned} \tag{C.7}$$

Nous retrouvons alors, après utilisation de la relation d'Euler:

$$\begin{aligned}
\langle \chi_l | \hat{T}_{\theta} \chi_{l'} \rangle_{\tau} &= \left[-i \frac{p}{2} \cos \theta (\delta_{l',l-1} + \delta_{l',l+1}) - \frac{a}{2} \cos^2 \theta (\delta_{l',l-2} - \delta_{l',l+2}) \right. \\
&\quad + \frac{p^2}{2} \sin^2 \theta \left(\delta_{l',l} + \frac{1}{2} \delta_{l',l-2} + \frac{1}{2} \delta_{l',l+2} \right) \\
&\quad + \frac{a^2}{8} \sin^2 2\theta \left(\delta_{l',l} - \frac{1}{2} \delta_{l',l-4} - \frac{1}{2} \delta_{l',l+4} \right) \\
&\quad - i \frac{pa}{4} \sin^2 \theta \cos \theta (\delta_{l',l-3} - \delta_{l',l+3} + \delta_{l',l-1} - \delta_{l',l+1}) \\
&\quad \left. - i \frac{p}{2} \cos \theta (\delta_{l',l-1} + \delta_{l',l+1}) - \frac{a}{2} \cos 2\theta (\delta_{l',l-2} - \delta_{l',l+2}) \right]
\end{aligned} \tag{C.8}$$

Pour le troisième et dernier terme:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \chi_{l'}}{\partial \theta} &= \frac{\partial}{\partial \theta} e^{-ig} e^{il'\tau} = -i e^{-ig} e^{il'\tau} \frac{\partial g}{\partial \theta} \\
&= \chi_{l'} \left(ip \sin \theta \cos \tau + i \frac{a}{2} \sin 2\theta \sin 2\tau \right)
\end{aligned} \tag{C.9}$$

d'où

$$\left\langle \chi_l \left| \frac{\partial \chi_{l'}}{\partial \theta} \right. \right\rangle_{\tau} = i \frac{p}{2} \sin \theta (\delta_{l',l-1} + \delta_{l',l+1}) + \frac{a}{4} \sin 2\theta (\delta_{l',l-2} - \delta_{l',l+2}) \quad (\text{C.10})$$

En reportant le tout dans l'équation (C.1), nous obtenons:

$$\begin{aligned} \langle \chi_l | \hat{T}_{\theta} | \chi_{l'} \rangle_{\tau} \xi_{n,l'} &= \delta_{l',l} \hat{T}_{\theta} \xi_{n,l'} + \left[-i \frac{p}{2} \cos \theta (\delta_{l',l-1} + \delta_{l',l+1}) - \frac{a}{2} \cos^2 \theta (\delta_{l',l-2} - \delta_{l',l+2}) \right. \\ &\quad + \frac{p^2}{2} \sin^2 \theta \left(\delta_{l',l} + \frac{1}{2} \delta_{l',l-2} + \frac{1}{2} \delta_{l',l+2} \right) \\ &\quad + \frac{a^2}{8} \sin^2 2\theta \left(\delta_{l',l} - \frac{1}{2} \delta_{l',l-4} - \frac{1}{2} \delta_{l',l+4} \right) \\ &\quad - i \frac{pa}{4} \sin^2 \theta \cos \theta (\delta_{l',l-3} - \delta_{l',l+3} + \delta_{l',l-1} - \delta_{l',l+1}) \\ &\quad \left. - i \frac{p}{2} \cos \theta (\delta_{l',l-1} + \delta_{l',l+1}) - \frac{a}{2} \cos 2\theta (\delta_{l',l-2} - \delta_{l',l+2}) \right] \xi_{n,l'} \\ &\quad - \left[ip \sin \theta (\delta_{l',l-1} + \delta_{l',l+1}) + \frac{a}{2} \sin 2\theta (\delta_{l',l-2} - \delta_{l',l+2}) \right] \frac{\partial}{\partial \theta} \xi_{n,l'} \quad (\text{C.11}) \end{aligned}$$

C.1.2 Ro-vibrateur

Pour le calcul des éléments de matrice $\langle \chi_{v,l} | \hat{T}_{\theta} | \chi_{v',l'} \rangle_{\tau}$ du ro-vibrateur, nous procédons en suivant la même méthode que celle donnée ci-dessus pour le rotateur rigide, avec l'exception que g_v [équation (4.76)] dépend maintenant du niveau vibrationnel. En utilisant l'approximation (4.83), nous retrouvons l'expression (C.11) dans laquelle il suffit de remplacer les termes p et a par $(p)_{v'v'}$ et $(a)_{v'v'}$ respectivement.

C.1.3 Ro-vibrateur avec champ laser à deux couleurs

La méthode que nous venons de développer s'applique de la même manière pour le cas d'un champ laser $\omega + 2\omega$, sans nouvelle difficulté si ce n'est la longueur du développement

à cause des termes supplémentaires qui apparaissent dans l'expression de g_v :

$$\begin{aligned}
g_v = & \frac{(p)_{vv}}{2} \cos \theta \left(e^{-i\tau} + e^{i\tau} + \frac{\gamma}{2} e^{-2i\tau} e^{-i\phi} + \frac{\gamma}{2} e^{2i\tau} e^{i\phi} \right) \\
& + \frac{1}{2i} \left[(a_{\parallel})_{vv} \cos^2 \theta + (a_{\perp})_{vv} \sin^2 \theta \right] \left(-e^{-2i\tau} + e^{2i\tau} + 4\gamma e^{-i\tau} e^{-i\phi} - \frac{4}{3} \gamma e^{-3i\tau} e^{-i\phi} \right. \\
& \left. - 4\gamma e^{i\tau} e^{i\phi} + \frac{4}{3} \gamma e^{3i\tau} e^{i\phi} - \frac{\gamma^2}{2} e^{-4i\tau} e^{-i\phi} + \frac{\gamma^2}{2} e^{4i\tau} e^{i\phi} \right)
\end{aligned} \tag{C.12}$$

Nous trouvons alors pour première dérivée en θ :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial g_v}{\partial \theta} = & -\frac{(p)_{vv}}{2} \sin \theta \left(e^{-i\tau} + e^{i\tau} + \frac{\gamma}{2} e^{-2i\tau} e^{-i\phi} + \frac{\gamma}{2} e^{2i\tau} e^{i\phi} \right) \\
& + i \frac{(a)_{vv}}{2} \cos \theta \sin \theta \left(-e^{-2i\tau} + e^{2i\tau} + 4\gamma e^{-i\tau} e^{-i\phi} - \frac{4}{3} \gamma e^{-3i\tau} e^{-i\phi} - 4\gamma e^{i\tau} e^{i\phi} \right. \\
& \left. + \frac{4}{3} \gamma e^{3i\tau} e^{i\phi} - \frac{\gamma^2}{2} e^{-4i\tau} e^{-i\phi} + \frac{\gamma^2}{2} e^{4i\tau} e^{i\phi} \right)
\end{aligned} \tag{C.13}$$

dont le carré est donné par:

$$\begin{aligned}
\left[\frac{\partial g_v}{\partial \theta} \right]^2 = & \frac{(p)_{vv}^2}{2} \sin^2 \theta \left(1 + \frac{1}{2} e^{-2i\tau} + \frac{1}{2} e^{2i\tau} + \frac{\gamma}{2} e^{-i\tau} e^{-i\phi} + \frac{\gamma}{2} e^{-3i\tau} e^{-i\phi} + \frac{\gamma}{2} e^{i\tau} e^{i\phi} \right. \\
& + \frac{\gamma}{2} e^{3i\tau} e^{i\phi} + \frac{\gamma^2}{4} + \frac{\gamma^2}{8} e^{-4i\tau} e^{-2i\phi} + \frac{\gamma^2}{8} e^{4i\tau} e^{2i\phi} \Big) \\
& + (a)_{vv}^2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4} e^{-4i\tau} - \frac{1}{4} e^{4i\tau} + \frac{2}{3} \gamma e^{-i\tau} e^{-i\phi} - 2\gamma e^{i\tau} e^{-i\phi} \right. \\
& + 2\gamma e^{-3i\tau} e^{-i\phi} - \frac{2}{3} \gamma e^{-5i\tau} e^{-i\phi} - 2\gamma e^{-i\tau} e^{i\phi} + \frac{2}{3} \gamma e^{i\tau} e^{i\phi} + 2\gamma e^{3i\tau} e^{i\phi} - \frac{2}{3} \gamma e^{5i\tau} e^{i\phi} \\
& + \frac{80}{9} \gamma^2 - \frac{8}{3} \gamma^2 e^{-2i\tau} - \frac{8}{3} \gamma^2 e^{2i\tau} + \frac{\gamma^2}{4} e^{-2i\tau} e^{-i\phi} - \frac{\gamma^2}{4} e^{-6i\tau} e^{-i\phi} + \frac{\gamma^2}{4} e^{2i\tau} e^{i\phi} \\
& - \frac{\gamma^2}{4} e^{6i\tau} e^{i\phi} - 4\gamma^2 e^{-2i\tau} e^{-2i\phi} + \frac{8}{3} \gamma^2 e^{-4i\tau} e^{-2i\phi} - \frac{4}{9} \gamma^2 e^{-6i\tau} e^{-2i\phi} - 4\gamma^2 e^{2i\tau} e^{2i\phi} \\
& + \frac{8}{3} \gamma^2 e^{4i\tau} e^{2i\phi} - \frac{4}{9} \gamma^2 e^{6i\tau} e^{2i\phi} \gamma^2 + \frac{\gamma^3}{3} e^{-i\tau} + \frac{\gamma^3}{3} e^{i\tau} - \gamma^3 e^{-3i\tau} - \gamma^3 e^{3i\tau} \\
& + \gamma^3 e^{-5i\tau} e^{-2i\phi} - \frac{\gamma^3}{3} e^{-7i\tau} e^{-2i\phi} + \gamma^3 e^{5i\tau} e^{2i\phi} - \frac{\gamma^3}{3} e^{7i\tau} e^{2i\phi} + \frac{\gamma^4}{8} - \frac{\gamma^4}{16} e^{-8i\tau} e^{-2i\phi} \\
& \left. - \frac{\gamma^4}{16} e^{8i\tau} e^{2i\phi} \right) \\
& + i(p)_{vv}(a)_{vv} \sin^2 \theta \cos \theta \left(\frac{1}{2} e^{-i\tau} - \frac{1}{2} e^{i\tau} + \frac{1}{2} e^{-3i\tau} - \frac{1}{2} e^{3i\tau} - \frac{4}{3} \gamma e^{-2i\tau} e^{-i\phi} \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{11}{12} \gamma e^{-4i\tau} e^{-i\phi} + \frac{4}{3} \gamma e^{2i\tau} e^{i\phi} - \frac{11}{12} \gamma e^{4i\tau} e^{i\phi} - \frac{9}{4} \gamma e^{-i\phi} + \frac{9}{4} \gamma e^{i\phi} + \frac{4}{3} \gamma^2 e^{-i\tau} \\
& - \frac{4}{3} \gamma^2 e^{i\tau} + \frac{\gamma^2}{4} e^{-3i\tau} e^{-i\phi} + \frac{\gamma^2}{4} e^{-5i\tau} e^{-i\phi} - \frac{\gamma^2}{4} e^{3i\tau} e^{i\phi} - \frac{\gamma^2}{4} e^{5i\tau} e^{i\phi} - \gamma^2 e^{-3i\tau} e^{-2i\phi} \\
& + \frac{\gamma^2}{3} e^{-5i\tau} e^{-2i\phi} + \gamma^2 e^{3i\tau} e^{2i\phi} - \frac{\gamma^2}{3} e^{5i\tau} e^{2i\phi} + \frac{\gamma^3}{8} e^{-2i\tau} - \frac{\gamma^3}{8} e^{2i\tau} + \frac{\gamma^3}{8} e^{-6i\tau} e^{-2i\phi} \\
& - \frac{\gamma^3}{8} e^{6i\tau} e^{2i\phi} \Big) \tag{C.14}
\end{aligned}$$

Pour la seconde dérivée, nous obtenons:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 g_v}{\partial \theta^2} &= -\frac{(p)_{vv}}{2} \cos \theta \left(e^{-i\tau} + e^{i\tau} + \frac{\gamma}{2} e^{-2i\tau} e^{-i\phi} + \frac{\gamma}{2} e^{2i\tau} e^{i\phi} \right) \\
&+ i \frac{(a)_{vv}}{2} [\cos^2 \theta - \sin^2 \theta] \left(-e^{-2i\tau} + e^{2i\tau} + 4\gamma e^{-i\tau} e^{-i\phi} - \frac{4}{3} \gamma e^{-3i\tau} e^{-i\phi} - 4\gamma e^{i\tau} e^{i\phi} \right. \\
&\left. + \frac{4}{3} \gamma e^{3i\tau} e^{i\phi} - \frac{\gamma^2}{2} e^{-4i\tau} e^{-i\phi} + \frac{\gamma^2}{2} e^{4i\tau} e^{i\phi} \right) \tag{C.15}
\end{aligned}$$

Il suffit alors de reporter ce résultat dans l'équation (C.1). Nous avons vu, suite aux équations couplées (4.56), que les termes pour $l' \neq l$ de $(B)_{v'v} \langle \chi_{v,l} | \hat{T}_\theta | \chi_{v',l'} \rangle_\tau$ peuvent être négligés dans l'approximation haute fréquence. Nous n'avons alors besoin que des termes diagonaux, c'est-à-dire ceux qui sont indépendants de τ dans les équations précédentes.

Nous obtenons finalement:

$$\begin{aligned}
\langle \chi_{v,l} | \hat{T}_\theta | \chi_{v',l} \rangle_\tau &= \frac{(p)_{vv}^2}{2} \left(1 + \frac{\gamma^2}{4} \right) \sin^2 \theta + (a)_{vv}^2 \left(\frac{1}{8} + \frac{20\gamma^2}{9} + \frac{\gamma^4}{32} \right) \cos^2 \theta \sin^2 \theta \\
&+ i \frac{9}{4} \gamma (p)_{vv} (a)_{vv} (e^{i\phi} - e^{-i\phi}) \sin^2 \theta \cos \theta \\
&= (a)_{vv}^2 \left(\frac{1}{8} + \frac{20\gamma^2}{9} + \frac{\gamma^4}{32} \right) \sin^2 2\theta - \frac{9}{2} (p)_{vv} (a)_{vv} \sin^2 \theta \cos \theta \sin \phi \tag{C.16}
\end{aligned}$$

C.2 Calcul des éléments de matrice de l'opérateur \hat{K}_0

C.2.1 Ro-vibreur

Nous avons

$$\begin{aligned} & \langle \chi_{v,l} \Phi_v | \hat{K}_0(\mathbf{R}, \tau; \theta, t) | \chi_{v',l'} \Phi_{v'} \rangle_{\mathbf{R},\tau} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \chi_{v,l}^*(\tau; \theta, t) \langle \Phi_v | \hat{K}_0(\mathbf{R}, \tau; \theta, t) | \Phi_{v'} \rangle_{\mathbf{R}} \chi_{v',l'}(\tau; \theta, t) d\tau \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

Deux cas se présentent, selon que v est égal ou non à v' . Dans le premier cas, comme les $\chi_{v',l'}$ sont fonctions propres de l'opérateur $\langle \Phi_v | \hat{K}_0(\mathbf{R}, \tau; \theta, t) | \Phi_{v'} \rangle_{\mathbf{R}}$ [équation (4.73)], nous obtenons simplement

$$\begin{aligned} \langle \chi_{v',l} \Phi_{v'} | \hat{K}_0(\mathbf{R}, \tau; \theta) | \chi_{v',l'} \Phi_{v'} \rangle_{\mathbf{R},\tau} &= l' \hbar \omega \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \chi_{v',l}^*(\tau; \theta) \chi_{v',l'}(\tau; \theta) d\tau \\ &\simeq l \hbar \omega \delta_{l,l'} \end{aligned} \quad (\text{C.18})$$

en faisant appel aux relations (4.82) et (4.83). Pour $v \neq v'$, nous trouvons, en utilisant l'équation (4.74):

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_v | \hat{K}_0(\mathbf{R}, \tau; \theta, t) | \Phi_{v'} \rangle_{\mathbf{R},\tau} \\ &= -\hbar \omega (p)_{vv'} \cos \theta \sin \tau + \hbar \omega \left[(a_{\parallel})_{vv'} \cos^2 \theta + (a_{\perp})_{vv'} \sin^2 \theta \right] \cos 2\tau \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

ce qui nous donne

$$\begin{aligned} \langle \chi_{v,l} \Phi_v | \hat{K}_0(\mathbf{R}, \tau; \theta, t) | \chi_{v',l'} \Phi_{v'} \rangle_{\mathbf{R},\tau} &= \frac{\hbar \omega}{2\pi} \int_0^{2\pi} \chi_{v,l}^*(\tau; \theta, t) \chi_{v',l'}(\tau; \theta, t) \left\{ -(p)_{vv'} \cos \theta \sin \tau \right. \\ &\quad \left. + \left[(a_{\parallel})_{vv'} \cos^2 \theta + (a_{\perp})_{vv'} \sin^2 \theta \right] \cos 2\tau \right\} d\tau \\ &= \frac{\hbar \omega}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-i(g_{v'}-g_v)} e^{i(l'-l)\tau} \left\{ -(p)_{vv'} \cos \theta \sin \tau \right. \\ &\quad \left. + \left[(a_{\parallel})_{vv'} \cos^2 \theta + (a_{\perp})_{vv'} \sin^2 \theta \right] \cos 2\tau \right\} d\tau \\ &\simeq \frac{\hbar \omega}{2} \{ i(p)_{vv'} \cos \theta (\delta_{l',l-1} - \delta_{l',l+1}) \} \end{aligned}$$

$$+ \left[(a_{\parallel})_{vv'} \cos^2 \theta + (a_{\perp})_{vv'} \sin^2 \theta \right] (\delta_{l',l-2} + \delta_{l',l+2}) \} \quad (\text{C.20})$$

En combinant ces résultats, nous obtenons:

$$\begin{aligned} \langle \chi_{v,l} \Phi_v | \hat{K}_0(\mathbf{R}, \tau; \theta, t) | \chi_{v',l'} \Phi_{v'} \rangle_{\mathbf{R},\tau} &= l \hbar \omega \delta_{l,l'} \delta_{v,v'} + \frac{\hbar \omega}{2} (1 - \delta_{v,v'}) \{ \mp i(p)_{vv'} \cos \theta \delta_{l',l \pm 1} \\ &+ \left[(a_{\parallel})_{vv'} \cos^2 \theta + (a_{\perp})_{vv'} \sin^2 \theta \right] \delta_{l',l \pm 2} \} \quad (\text{C.21}) \end{aligned}$$

C.2.2 Ro-vibreur avec champ laser à deux couleurs

Nous pouvons suivre le développement donné à la section C.2.1, jusqu'à l'équation (C.19) pour $v' \neq v$, où nous obtenons maintenant, en utilisant l'expression (4.90) pour W :

$$\begin{aligned} \langle \Phi_v | \hat{K}_0(\mathbf{R}, \tau; \theta, t) | \Phi_{v'} \rangle_{\mathbf{R},\tau} &= -\hbar \omega (p)_{vv'} \cos \theta [\sin(\tau) + \gamma \sin(2\tau + \phi)] \\ &+ \hbar \omega \left[(a_{\parallel})_{vv'} \cos^2 \theta + (a_{\perp})_{vv'} \sin^2 \theta \right] \\ &\times \left\{ \cos(2\tau) + \gamma^2 \cos(4\tau + 2\phi) \right. \\ &\left. - 2\gamma [\cos(\tau + \phi) - \cos(3\tau + \phi)] \right\} \quad (\text{C.22}) \end{aligned}$$

Nous obtenons ensuite

$$\begin{aligned} &\langle \chi_{v,l} \Phi_v | \hat{K}_0(\mathbf{R}, \tau; \theta, t) | \chi_{v',l'} \Phi_{v'} \rangle_{\mathbf{R},\tau} \\ &= \frac{\hbar \omega}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-i(g_{v'} - g_v)} e^{i(l' - l)\tau} \left\{ -(p)_{vv'} \cos \theta [\sin(\tau) + \gamma \sin(2\tau + \phi)] \right. \\ &\quad + \left[(a_{\parallel})_{vv'} \cos^2 \theta + (a_{\perp})_{vv'} \sin^2 \theta \right] [\cos(2\tau) + \gamma^2 \cos(4\tau + 2\phi) \\ &\quad \left. - 2\gamma \cos(\tau + \phi) + 2\gamma \cos(3\tau + \phi)] \right\} d\tau \\ &\simeq \mp i \hbar \omega \frac{(p)_{vv'}}{2} \cos \theta (\delta_{l',l \pm 1} + \gamma e^{\mp i\phi} \delta_{l',l \pm 2}) + \frac{\hbar \omega}{2} \left[(a_{\parallel})_{vv'} \cos^2 \theta + (a_{\perp})_{vv'} \sin^2 \theta \right] \\ &\quad \times [\delta_{l',l \pm 2} + \gamma^2 e^{\mp 2i\phi} \delta_{l',l \pm 4} + 2\gamma e^{\mp i\phi} (-\delta_{l',l \pm 1} + \delta_{l',l \pm 3})] \quad (\text{C.23}) \end{aligned}$$

pour donner finalement

$$\begin{aligned}
\langle \chi_{v,l} \Phi_v | \hat{K}_0(\mathbf{R}, \tau; \theta, t) | \chi_{v',l'} \Phi_{v'} \rangle_{\mathbf{R},\tau} \\
= l \hbar \omega \delta_{l,l'} \delta_{v,v'} + \frac{\hbar \omega}{2} (1 - \delta_{v,v'}) \{ [\mp i(p)_{vv'} \cos \theta \\
- 2\gamma e^{\mp i\phi} ((a_{\parallel})_{vv'} \cos^2 \theta + (a_{\perp})_{vv'} \sin^2 \theta)] \delta_{l',l\pm 1} \\
+ [\mp i(p)_{vv'} \gamma e^{\mp i\phi} \cos \theta + (a_{\parallel})_{vv'} \cos^2 \theta + (a_{\perp})_{vv'} \sin^2 \theta] \delta_{l',l\pm 2} \\
+ 2\gamma e^{\mp i\phi} [(a_{\parallel})_{vv'} \cos^2 \theta + (a_{\perp})_{vv'} \sin^2 \theta] \delta_{l',l\pm 3} \\
+ \gamma^2 e^{\mp 2i\phi} [(a_{\parallel})_{vv'} \cos^2 \theta + (a_{\perp})_{vv'} \sin^2 \theta] \delta_{l',l\pm 4} \} \quad (C.24)
\end{aligned}$$

C.3 Couplage radiatif entre états rotationnels

Considérons les éléments de matrice l'hamiltonien du rotateur rigide en champ laser dans la base des vecteurs propres rotationnels, *i. e.*

$$\langle J', M' | \hat{H} | J, M \rangle$$

avec [voir équation (1.1)]

$$\hat{H}(\theta, \varphi, t) = \hat{H}_{\text{rot}}(\theta, \varphi) + \hat{H}_{\text{laser}}(\theta, \varphi, t) \quad (C.25)$$

Dans cette base, l'opérateur cinétique de rotation est diagonal:

$$\langle J', M' | \hat{H}_{\text{rot}} | J, M \rangle = B_0 J(J+1) \delta_{J',J} \delta_{M',M} \quad (C.26)$$

Le terme \hat{H}_{laser} , donné par l'équation (1.17):

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\text{laser}} &= -\mu_0 \mathcal{E}(t) \cos \theta - \frac{\mathcal{E}^2(t)}{2} (\alpha_{\parallel} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp} \sin^2 \theta) \\
&= -\mu_0 \mathcal{E}(t) \cos \theta - \frac{\mathcal{E}^2(t)}{2} (\alpha \cos^2 \theta + \alpha_{\perp}) \quad (C.27)
\end{aligned}$$

avec $\alpha \equiv \alpha_{||} - \alpha_{\perp}$, introduit un couplage radiatif entre états rotationnels. En effet: nous avons, pour le moment dipolaire permanent,

$$\begin{aligned} \langle J', M' | \mu_0 \mathcal{E}(t) \cos \theta | J, M \rangle &= \mu_0 \mathcal{E}(t) \langle J', M' | \cos \theta | J, M \rangle \\ &= \mu_0 \mathcal{E}(t) V_{\pm}(J) \delta_{J', J \pm 1} \delta_{M', M} \end{aligned} \quad (\text{C.28})$$

où

$$V_{\pm}(J) \equiv \langle J \pm 1, M | \cos \theta | J, M \rangle \quad (\text{C.29})$$

Nous pouvons calculer analytiquement ce terme de couplage en l'écrivant comme un produit d'harmoniques sphériques (avec le changement de variables $J = j - 1$):

$$\begin{aligned} \langle j, M | \cos \theta | j - 1, M \rangle &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta Y_{j-1, M}(\theta, \varphi) \cos \theta Y_{j, M}^*(\theta, \varphi) \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta Y_{j-1, M}(\theta, \varphi) Y_{1, 0}(\theta, \varphi) Y_{j, M}^*(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (\text{C.30})$$

où nous utilisons l'identité

$$Y_{1, 0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (\text{C.31})$$

L'intégrale du produit de trois harmoniques sphériques a pour solution (référence [106], p. 148):

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) Y_{l_3 m_3}^*(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi(2l_3 + 1)}} C_{l_1 0 l_2 0}^{l_3 0} C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_3 m_3} \quad (\text{C.32})$$

où les $C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l m}$ sont les coefficients de Clebsch-Gordan. Nous avons donc

$$\langle j, M | \cos \theta | j - 1, M \rangle = \sqrt{\frac{3(2j - 1, M)}{(2j + 1)}} C_{j-1, 0, 1, 0}^{j, 0} C_{j-1, M, 1, 0}^{j, M} \quad (\text{C.33})$$

Dans le cas particulier qui nous concerne, pour lequel $l_3 = l_1 + l_2$ et $m_3 = m_1 + m_2$, les coefficients de Clebsch-Gordan sont donnés par (référence [106], p. 248):

$$C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_1 + l_2, m_1 + m_2} = \left[\frac{(2l_1)! (2l_2)! (l_1 + l_2 + m_1 + m_2)! (l_1 + l_2 - m_1 - m_2)!}{(2l_1 + 2l_2)! (l_1 + m_1)! (l_1 - m_1)! (l_2 + m_2)! (l_2 - m_2)!} \right]^{1/2} \quad (\text{C.34})$$

Nous avons alors

$$\begin{aligned}
\langle j, M | \cos \theta | j-1, M \rangle &= \sqrt{\frac{2j-1}{2j+1}} \left[\frac{2(2j-2)!(j)!(j)!}{(2j)!(j-1)!(j-1)!} \right]^{1/2} \\
&\quad \times \left[\frac{2(2j-2)!(j+M)!(j-M)!}{(2j)!(j-1+M)!(j-1-M)!} \right]^{1/2} \\
&= \left[\frac{(2j-1)}{(2j+1)} \frac{2j^2}{(2j)(2j-1)} \frac{2(j+M)(j-M)}{(2j)(2j-1)} \right]^{1/2} \\
&= \left[\frac{(j+M)(j-M)}{(2j+1)(2j-1)} \right]^{1/2} \tag{C.35}
\end{aligned}$$

Nous notons finalement

$$\langle j, M | \cos \theta | j-1, M \rangle = \left[\frac{j^2 - M^2}{4j^2 - 1} \right]^{1/2} \tag{C.36}$$

et retrouvons

$$V_+(J) \equiv \langle J+1, M | \cos \theta | J, M \rangle = \left[\frac{(J+1)^2 - M^2}{4(J+1)^2 - 1} \right]^{1/2} \tag{C.37}$$

de même que

$$V_-(J) \equiv \langle J-1, M | \cos \theta | J, M \rangle = \left[\frac{J^2 - M^2}{4J^2 - 1} \right]^{1/2} \tag{C.38}$$

qui nous permet d'écrire $V_{\pm}(J)$ sous la forme succincte

$$V_{\pm}(J) \equiv \langle J \pm 1, M | \cos \theta | J, M \rangle = \left[\frac{\left(J \pm \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)^2 - M^2}{4\left(J \pm \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)^2 - 1} \right]^{1/2} \tag{C.39}$$

La polarisabilité introduit le couplage

$$\langle J', M' | \alpha \mathcal{E}^2(t) \cos^2 \theta | J, M \rangle = \alpha \mathcal{E}^2(t) \langle J', M' | \cos^2 \theta | J, M \rangle \tag{C.40}$$

En utilisant l'identité

$$\sum_{J,M} |J, M\rangle \langle J, M| = 1 \tag{C.41}$$

nous obtenons

$$\langle J', M' | \cos^2 \theta | J, M \rangle = \sum_{J'', M''} \langle J', M' | \cos \theta | J'', M'' \rangle \langle J'', M'' | \cos \theta | J, M \rangle \quad (\text{C.42})$$

En reportant dans cette équation le résultat obtenu ci-dessus, nous trouvons:

$$\begin{aligned} \langle J', M' | \cos^2 \theta | J, M \rangle &= \sum_{J'', M''} [V_{\pm}(J'') \delta_{J', J'' \pm 1} \delta_{M', M''}] [V_{\pm}(J) \delta_{J'', J \pm 1} \delta_{M'', M}] \\ &= \sum_{J''} [V_+(J'') \delta_{J', J''+1} V_+(J) \delta_{J'', J+1} + V_+(J'') \delta_{J', J''+1} V_-(J) \delta_{J'', J-1} \\ &\quad + V_-(J'') \delta_{J', J''-1} V_+(J) \delta_{J'', J+1} + V_-(J'') \delta_{J', J''-1} V_-(J) \delta_{J'', J-1}] \\ &\quad \times \delta_{M', M} \\ &= [V_+(J+1) V_+(J) \delta_{J', J+2} + V_+(J-1) V_-(J) \delta_{J', J} \\ &\quad + V_-(J+1) V_+(J) \delta_{J', J} + V_-(J-1) V_-(J) \delta_{J', J-2}] \delta_{M', M} \\ &= V_{\pm}(J \pm 1) V_{\pm}(J) \delta_{J', J \pm 2} \delta_{M', M} \\ &\quad + [V_+(J-1) V_-(J) + V_-(J+1) V_+(J)] \delta_{J', J} \delta_{M', M} \\ &= V_{\pm}(J \pm 1) V_{\pm}(J) \delta_{J', J \pm 2} \delta_{M', M} + [V_-^2(J) + V_+^2(J)] \delta_{J', J} \delta_{M', M} \end{aligned} \quad (\text{C.43})$$

Par conséquent, l'hamiltonien $\hat{H}(\theta, \varphi, t)$ se présente dans la base des vecteurs $|J\rangle$ (M est ici une constante) comme une matrice tridiagonale dont les éléments diagonaux sont donnés par

$$\hat{H}_{J,J} = B_0 J(J+1) - \frac{\mathcal{E}^2(t)}{2} \left\{ \alpha \left[\frac{(J+1)^2 - M^2}{4(J+1)^2 - 1} + \frac{J^2 - M^2}{4J^2 - 1} \right] + \alpha_{\perp} \right\} \quad (\text{C.44})$$

Les premiers,

$$\hat{H}_{J \pm 1, J} = -\mu_0 \mathcal{E}(t) \left[\frac{\left(J \pm \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right)^2 - M^2}{4 \left(J \pm \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right)^2 - 1} \right]^{1/2} \quad (\text{C.45})$$

et seconds,

$$\hat{H}_{J\pm 2,J} = -\alpha \frac{\mathcal{E}^2(t)}{2} \left[\frac{\left(J \pm \frac{3}{2} + \frac{1}{2}\right)^2 - M^2}{4 \left(J \pm \frac{3}{2} + \frac{1}{2}\right)^2 - 1} \right]^{1/2} \left[\frac{\left(J \pm \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)^2 - M^2}{4 \left(J \pm \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)^2 - 1} \right]^{1/2} \quad (\text{C.46})$$

éléments hors diagonaux assurent les couplages entre niveaux rotationnels.

Nous pouvons reprendre cette approche pour l'hamiltonien (4.60) obtenu pour le rotateur rigide dans le cadre de la théorie de Floquet avec l'approximation haute fréquence. Dans le cas où $M = 0$, nous avons

$$\hat{H}_\theta^{\text{HF}} = B_0 \left(\hat{T}_\theta + \frac{p^2}{2} \right) - \hbar\omega a_\perp - \left(\hbar\omega a + B_0 \frac{p^2}{2} \right) \cos^2 \theta \quad (\text{C.47})$$

et obtenons ainsi les éléments de matrice

$$\left(\hat{H}_\theta^{\text{HF}} \right)_{J,J} = B_0 J(J+1) + B_0 \frac{p^2}{2} - \hbar\omega a_\perp - \left(\hbar\omega a + B_0 \frac{p^2}{2} \right) \left[\frac{(J+1)^2}{4(J+1)^2 - 1} + \frac{J^2}{4J^2 - 1} \right] \quad (\text{C.48})$$

et

$$\left(\hat{H}_\theta^{\text{HF}} \right)_{J\pm 2,J} = - \left(\hbar\omega a + B_0 \frac{p^2}{2} \right) \left[\frac{\left(J \pm \frac{3}{2} + \frac{1}{2}\right)^2}{4 \left(J \pm \frac{3}{2} + \frac{1}{2}\right)^2 - 1} \right]^{1/2} \left[\frac{\left(J \pm \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)^2}{4 \left(J \pm \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)^2 - 1} \right]^{1/2} \quad (\text{C.49})$$

tous les autres étant nuls.

Il est intéressant de remarquer que le terme $V_\pm(J)$ tend vers une constante lorsque J augmente, *i. e.*

$$\lim_{J \rightarrow \infty} V_\pm(J) = \frac{1}{2} \quad (\text{C.50})$$

ce qui fait que le couplage entre niveaux $|J\rangle$ est indépendant de J quand J est grand. Déjà pour $J = 4$, $V_\pm(J)$ ne s'écarte de sa valeur asymptotique que de 1%. Ceci a implication importante sur les éléments de matrices dont nous venons de parler: comme le

terme diagonal progresse en $J(J + 1)$, il s'ensuit que ce dernier domine sur les termes non diagonaux quand J devient élevé (la valeur J à laquelle les couplages deviennent négligeables dépend ici principalement du rapport entre l'intensité du champ et la constante rotationnelle). Dans cette condition, les vecteurs propres $|J\rangle$ de l'hamiltonien de la rotation libre demeurent vecteurs propres en présence du champ.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. R. BROOKS. *Science* **193**, 11 (1976).
- [2] H. J. LOESCH et A. REMSCHEID. *J. Chem. Phys.* **93**, 4779 (1990).
- [3] H. J. LOESCH et F. STIENKEMEIER. *J. Chem. Phys.* **98**, 9570 (1993).
- [4] Z. KARNY, R. C. ESTLER et R. N. ZARE. *J. Chem. Phys.* **69**, 5199 (1978).
- [5] M. G. TENNER, E. W. KUIPERS, A. W. KLEYN et S. STOLTE. *J. Chem. Phys.* **94**, 5197 (1991).
- [6] R. N. ZARE. *Angular Momentum*, Wiley, New York, 1988.
- [7] J. A. BESWICK, M. GLASS-MAUJEAN et O. RONCERO. *J. Chem. Phys.* **96**, 7514 (1992).
- [8] K. H. KRAMER et R. B. BERNSTEIN. *J. Chem. Phys.* **42**, 767 (1965).
- [9] B. FRIEDRICH et D. R. HERSCHBACH. *Nature* **353**, 412 (1991).
- [10] H. LI, K. J. FRANKS, R. J. HANSON et W. KONG. *J. Phys. Chem. A* **102**, 8084 (1998).
- [11] R. C. ESTLER et R. N. ZARE. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1323 (1978).
- [12] J. H. LING et K. R. WILSON. *J. Chem. Phys.* **65**, 881 (1976).
- [13] P. A. HATHERLY, L. J. FRASINSKI, K. CODLING, A. J. LANGLEY et W. SHAIKH. *J. Phys. B* **23**, L291 (1990).
- [14] J. F. McCANN et A. D. BANDRAUK. *J. Chem. Phys.* **96**, 903 (1992).
- [15] H. G. DEHMELT et K. B. JEFFERTS. *Phys. Rev.* **125**, 1318 (1962).

- [16] C. B. RICHARDSON, K. B. JEFFERTS et H. G. DEHMELT. Phys. Rev. **165**, 80 (1968), *Erratum* Phys. Rev. **170**, 350 (1968).
- [17] M. S. DE VRIES, V. I. SRDANOV, C. P. HANRAHAN et R. M. MARTIN. J. Chem. Phys. **77**, 2688 (1982).
- [18] M. S. DE VRIES, V. I. SRDANOV, C. P. HANRAHAN et R. M. MARTIN. J. Chem. Phys. **78**, 5582 (1983).
- [19] D. T. STRICKLAND, Y. BEAUDOIN, P. DIETRICH et P. B. CORKUM. Phys. Rev. Lett. **68**, 2755 (1992).
- [20] D. NORMAND, L. A. LOMPRÉ et C. CORNAGGIA. J. Phys. B **25**, L497 (1992).
- [21] P. DIETRICH, D. T. STRICKLAND, M. LABERGE et P. B. CORKUM. Phys. Rev. A **47**, 2305 (1993).
- [22] J. H. POSTHUMUS, J. PLUMRIDGE, M. K. THOMAS, K. CODLING, L. J. FRASINSKI, A. J. LANGLEY et P. F. TADAY. J. Phys. B **31**, L553 (1998).
- [23] J. H. POSTHUMUS, J. PLUMRIDGE, L. J. FRASINSKI, K. CODLING, A. J. LANGLEY et P. F. TADAY. J. Phys. B **31**, L985 (1998).
- [24] C. ELLERT et P. B. CORKUM. Phys. Rev. A **59**, R3170 (1999).
- [25] J. H. SANDERSON, A. EL-ZEIN, W. A. BRYAN, W. R. NEWELL, A. J. LANGLEY et P. F. TADAY. Phys. Rev. A **59**, R2567 (1999).
- [26] B. FRIEDRICH et D. HERSCHBACH. Phys. Rev. Lett. **74**, 4623 (1995).
- [27] B. FRIEDRICH et D. HERSCHBACH. J. Phys. Chem. **99**, 15686 (1995).
- [28] G. R. KUMAR, P. GROSS, C. P. SAFVAN, F. A. RAJGARA et D. MATHUR. J. Phys. B **29**, L95 (1996).

- [29] W. KIM et P. M. FELKER. J. Chem. Phys. **104**, 1147 (1996).
- [30] W. KIM et P. M. FELKER. J. Chem. Phys. **108**, 6763 (1998).
- [31] P. A. BLOCK, E. J. BOHAC et R. E. MILLER. Phys. Rev. Lett. **68**, 1303 (1992).
- [32] B. FRIEDRICH, A. SLENCZKA et D. HERSCHBACH. Can. J. Phys. **72**, 897 (1994).
- [33] B. FRIEDRICH et D. HERSCHBACH. Chem. Phys. Lett. **262**, 41 (1996).
- [34] E. CHARRON. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, 1994.
- [35] E. CHARRON, A. GIUSTI-SUZOR et F. H. MIES. Phys. Rev. Lett. **75**, 2815 (1995).
- [36] B. A. GARETZ, J. E. ABER, N. L. GODDARD, R. G. YOUNG et A. S. MYERSON. Phys. Rev. Lett. **77**, 3475 (1996).
- [37] A. ASHKIN. Phys. Rev. Lett. **24**, 156 (1970).
- [38] A. ASHKIN et J. M. DZIEDZIC. Science **235**, 1517 (1987).
- [39] *The Mechanical Effects of Light*, J. Opt. Soc. Am. B **2**, pp. 1706–1860 (1985).
- [40] H. STAPELFELDT, H. SAKAI, E. CONSTANT et P. B. CORKUM. Phys. Rev. Lett. **79**, 2787 (1997).
- [41] H. SAKAI, A. TARASEVITCH, J. DANILOV, H. STAPELFELDT, R. W. YIP, C. ELLERT, E. CONSTANT et P. B. CORKUM. Phys. Rev. A **57**, 2794 (1998).
- [42] T. SEIDEMAN. J. Chem. Phys. **106**, 2881 (1997).
- [43] T. SEIDEMAN. Phys. Rev. A **56**, R17 (1997).
- [44] J. M. BOWMAN, B. GAZDY, J. A. BENTLEY, T. J. LEE et C. E. DATEO. J.

Chem. Phys. **99**, 308 (1993).

- [45] A. G. MAKI. J. Mol. Spectrosc. **58**, 308 (1975).
- [46] A. D. BUCKINGHAM. Adv. Chem. Phys. **12**, 107 (1967).
- [47] P. W. LANGHOFF, S. T. EPSTEIN et M. KARPLUS. Rev. Mod. Phys. **44**, 602 (1972).
- [48] D. M. BISHOP. Rev. Mod. Phys. **62**, 343 (1990).
- [49] C. M. DION, S. CHELKOWSKI, A. D. BANDRAUK, H. UMEDA et Y. FUJIMURA. J. Chem. Phys. **105**, 9083 (1996).
- [50] H. UMEDA, M. SUGAWARA, Y. FUJIMURA et S. KOSEKI. Chem. Phys. Lett. **229**, 233 (1994).
- [51] H. UMEDA et Y. FUJIMURA, communication personnelle.
- [52] G. MAROULIS et C. POUCHAN. Phys. Rev. A **57**, 2440 (1998).
- [53] R. D. TAYLOR et P. BRUMER. J. Chem. Phys. **77**, 854 (1982).
- [54] J. E. COMBARIZA, B. JUST, J. MANZ et G. K. PURAMONOV. J. Phys. Chem. **95**, 10351 (1991).
- [55] W. ZHU et H. RABITZ. Phys. Rev. A **58**, 4741 (1998).
- [56] G. HERZBERG. Molecular Spectra and Molecular Structure. Volume II Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Krieger, Malabar, Fl., 1991.
- [57] P. DIETRICH, P. B. CORKUM, D. T. STRICKLAND et M. LABERGE. *Dans* Molecules in Laser Fields, *édité par* A. D. Bandrauk, Dekker, New York, 1994, Chap. 4, pp. 181–216.

- [58] M. J. DEWITT et R. J. LEWIS. J. Chem. Phys. **102**, 8670 (1995).
- [59] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 77th ed., *édité par* D. R. Lide, CRC Press, Boca Raton, Fl., 1996.
- [60] W. S. WARREN, H. RABITZ et M. DAHLEH. Science **259**, 1581 (1993).
- [61] B. KOHLER, J. L. KRAUSE, F. RAKSI, K. R. WILSON, V. V. YAKOVLEV, R. M. WHITNELL et Y. J. YANG. Acc. Chem. Res. **28**, 133 (1995).
- [62] J. A. FLECK JR., J. R. MORRIS et M. D. FEIT. Appl. Phys. **10**, 129 (1976).
- [63] M. D. FEIT, J. A. FLECK, Jr. et A. STEIGER. J. Comp. Phys. **47**, 412 (1982).
- [64] M. D. FEIT et J. A. FLECK, Jr. J. Chem. Phys. **78**, 301 (1983).
- [65] C. E. DATEO et H. METIU. J. Chem. Phys. **95**, 7392 (1991).
- [66] R. NUMICO, A. KELLER et O. ATABEK. Phys. Rev. A **52**, 1298 (1995).
- [67] R. NUMICO, A. KELLER et O. ATABEK. Phys. Rev. A **57**, 2841 (1998).
- [68] B. YANG, K. J. SCHAFER, B. WALKER, K. C. KULANDER, P. AGOSTINI et L. F. DiMAURO. Phys. Rev. Lett. **71**, 3770 (1993).
- [69] L. LANDAU et E. LIFCHITZ. Mécanique, Éditions en langues étrangères, Moscou, 1960.
- [70] V. D. BARGER et M. G. OLSSON. Classical Mechanics: A Modern Perspective, 2e édition, McGraw-Hill, New York, 1995.
- [71] L. M. MILNE-THOMSON. *Dans* Handbook of Mathematical Functions, *édité par* M. Abramowitz et I. A. Stegun, Dover, New York, 1965, Chap. 17, pp. 587–626.
- [72] G. C. SCHATZ et M. A. RATNER. Quantum Mechanics in Chemistry, Prentice

Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1993.

- [73] I. N. LEVINE. Molecular Spectroscopy, Wiley, New York, 1975.
- [74] H. G. MULLER, P. H. BUCKSBAUM, D. W. SCHUMACHER et A. ZARIYEV. J. Phys. B **23**, 2761 (1990).
- [75] N. B. BARANOVA, A. N. CHUDINOV et B. Y. ZEL'DOVICH. Opt. Commun. **79**, 116 (1990).
- [76] K. J. SCHAFER et K. C. KULANDER. Phys. Rev. A **45**, 8026 (1992).
- [77] D. W. SCHUMACHER, F. WEIHE, H. G. MULLER et P. H. BUCKSBAUM. Phys. Rev. Lett. **73**, 1344 (1994).
- [78] Y.-Y. YIN, D. S. ELLIOT, R. SHEHADEH et E. R. GRANT. Chem. Phys. Lett. **241**, 591 (1995).
- [79] T. ZUO et A. D. BANDRAUK. Phys. Rev. A **54**, 3254 (1996).
- [80] A. D. BANDRAUK, J.-M. GAUTHIER et J. F. McCANN. Chem. Phys. Lett. **200**, 399 (1992).
- [81] E. E. AUBANEL et A. D. BANDRAUK. Chem. Phys. Lett. **229**, 169 (1994).
- [82] A. D. BANDRAUK et E. E. AUBANEL. Chem. Phys. **198**, 159 (1995).
- [83] E. CHARRON, A. GIUSTI-SUZOR et F. H. MIES. Phys. Rev. Lett. **71**, 692 (1993).
- [84] E. CHARRON, A. GIUSTI-SUZOR et F. H. MIES. Phys. Rev. A **49**, R641 (1994).
- [85] A. SHNITMAN, I. SOFER, I. GOLUB, A. YOGEV, M. SHAPIRO, Z. CHEN et P. BRUMER. Phys. Rev. Lett. **76**, 2886 (1996).
- [86] D. FARRELLY et J. A. MILLIGAN. Phys. Rev. E **47**, R2225 (1993).

- [87] E. DUPONT, P. B. CORKUM, H. C. LIU, M. BUCHANAN et Z. R. WASILEWSKI. Phys. Rev. Lett. **74**, 3596 (1995).
- [88] B. SHEEHY, B. WALKER et L. F. DiMAURO. Phys. Rev. Lett. **74**, 4799 (1995).
- [89] E. CHARRON, A. GIUSTI-SUZOR et F. H. MIES. J. Chem. Phys. **103**, 7359 (1995).
- [90] M. J. J. VRAKKING et S. STOLTE. Chem. Phys. Lett. **271**, 209 (1997).
- [91] G. FLOQUET. Annales de l'École Normale Supérieure **12**, 47 (1883).
- [92] J. H. SHIRLEY. Phys. Rev. **138**, B979 (1965).
- [93] A. KELLER. THEOCHEM (sous presse).
- [94] S. GUÉRIN et H.-R. JAUSLIN. Phys. Rev. A **55**, 1262 (1997).
- [95] S. GUÉRIN. Phys. Rev. A **56**, 1458 (1997).
- [96] S. GUÉRIN. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 1997.
- [97] A. N. LOWAN. *Dans Handbook of Mathematical Functions, édité par M. Abramowitz et I. A. Stegun*, Dover, New York, 1965, Chap. 21, pp. 751-769.
- [98] M. SHAPIRO et P. BRUMER. Chem. Phys. Lett. **208**, 193 (1993).
- [99] J. BOTINA, H. RABITZ et N. RAHMAN. J. Chem. Phys. **102**, 226 (1995).
- [100] S. LING. J. Chem. Phys. **100**, 8554 (1994).
- [101] S. LING. J. Chem. Phys. **101**, 7185 (1994).
- [102] D. GOLDBERG. ACM Computing Surveys **23**, 5 (1991).
- [103] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING et B. P. FLANNERY.

Numerical Recipes in FORTRAN, 2e édition, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.

[104] A. D. BANDRAUK et H. SHEN. Chem. Phys. Lett. **176**, 428 (1991).

[105] A. D. BANDRAUK et H. SHEN. J. Chem. Phys. **99**, 1185 (1993).

[106] D. A. VARSHALOVICH, A. N. MOSKALEV et V. K. KHERSONSKII. Quantum Theory of Angular Momentum, World Scientific, Singapore, 1988.